Chem. 339 ch

Zaengerle

GRUNDZÜGE

DER

CHEMIE UND MINERALOGIE

FÜR DEN

UNTERRICHT AN MITTELSCHULEN.

BEARBEITET UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. MAX ZAENGERLE.

PROFESSOR AM KGL. REALGYMNASIUM ZU MÜNCHEN.

VIERTE AUFLAGE.

MIT DEM TEXTE BEIGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

MÜNCHEN 1898.

J. LINDAUERSCHE BUCHHANDLUNG

(SCHÖPPING).

3869

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Professor Dr. M. Zaengerle's

Unterrichtsbücher für Chemie und Naturgeschichte.

A. Grundzüge.

Grundzüge der Botanik. 4. Auflage. Ausgabe A. geb. Mk. 1.20.
„ „ „ 3. Auflage. Ausgabe B. Mk. 2.60,
geb. Mk. 3.—.
„ „ *Zoologie.* 5. Auflage. Ausgabe A. Mk. 2.60,
geb. Mk. 3.—.
„ „ „ 5. Auflage. Ausgabe B. Mk. 2.60,
geb. Mk. 3.—.
„ „ *Mineralogie.* 3. Auflage. geb. Mk. 1.—.
„ „ *Chemie und Mineralogie.* 4. Auflage. Mk. 2.60,
geb. Mk. 3.—.
Tabellen zum Bestimmen der Pflanzen. geb. Mk. 1.80.

B Grundrisse und Lehrbücher.

Grundriss der Chemie und Mineralogie. 4. Auflage. Mit organ.
Chemie. geb. Mk. 4.60.
„ „ „ „ „ Ohne organ. Chemie. Mk. 3.—,
geb. Mk. 3.40.
Organische Chemie. Mk. 1.40, geb. Mk. 1.60.
Lehrbuch der Chemie.
I. Teil. Unorganische Chemie. 4. Auflage. geh. Mk. 6.—.
II. Teil. Organische Chemie. 4. Auflage. geh. Mk. 3.—.
Lehrbuch der Mineralogie, Geologie und Geognosie. 5. Auflage. Mk. 2.—,
geb. Mk. 2.40.

GRUNDZÜGE

DER

CHEMIE UND MINERALOGIE

FÜR DEN

UNTERRICHT AN MITTELSCHULEN.

BEARBEITET UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. MAX ZAENGERLE.
PROFESSOR AM KGL. REALGYMNASIUM ZU MÜNCHEN.

VIERTE AUFLAGE.

MIT DEM TEXTE BEIGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

MÜNCHEN 1898.
J. LINDAUERSCHE BUCHHANDLUNG
(SCHÖPPING).

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

INHALT.

Unorganische Chemie.

Seite.

Einleitung.

§ 1. Materie, Körper . . . 1
§ 2. Naturerscheinung, chemische u. physikalische Naturerscheinungen; Kraft; Begriff d. Chemie 1
§ 3. Chemische u. physikalische Eigenschaften . . 2
§ 4. Gemenge u. Verbindung 3
§ 5. Teilung u. Zersetzung 4
§ 6. Einfache Körper oder Elemente 5
§ 7. Einteilung d. Elemente 7
§ 8. Aggregatzustand . . 7
§ 9. Volumgewicht . . . 12

A. Nichtmetalle.

§ 10. Wasserstoff 13
§ 11. Sauerstoff 15
§ 12. Stickstoff 24
§ 13. Gesetzmässigkeiten bei chemischen Vorgängen 32
§ 14. Theorie d. Atome; Atom- und Molekulargewichte u. Beziehung derselben z. d. Gasvolumgewichten 35
§ 15. Gesetz d. Beständigkeit der Kraft; Aether; chemische Anziehungskraft 40
§ 16. Chemische Zeichen, Formeln und Gleichungen . 43
§ 17. Natrium 47
§ 18. Kalium 49
§ 19. Chlorgruppe od. Gruppe der Halogene 50
Chlor 50
Brom 57
Jod 58
Fluor 59

Seite.

§ 20. Chem. Wert (Wertigkeit) oder Valenz der Elemente 60
§ 21. Gesättigte und ungesättigte Verbindungen; Radikale 62
§ 22. Säuren, Basen, Salze . 64
§ 23. Sauerstoffgruppe . . . 69
Schwefel 69
§ 24. Stickstoffgruppe . . . 78
Phosphor 78
§ 25. Kohlenstoffgruppe . . 84
Kohlenstoff 84
Anhang zu Kohlenstoff.
1. Leuchtgas u. Heizgas 93
2. Verbrennungsprozess (Heizung und Beleuchtung) . . 97
Silicium 104
§ 26. Borgruppe 108
Bor 108

B. Metalle.

a. Leichtmetalle.

§ 27. Leichtmetalle der Natriumgruppe (Alkalimetalle) 112
Natrium 112
Kalium 120
Ammonium 125
Anhang zu den Alkalimetallen.
1. Massanalyse . . 128
2. Spektralanalyse . 130
§ 28. Leichtmetalle der Magnesiumgruppe (Erdalkalimetalle) 131

Seite.

Calcium (Luft- und Wassermörtel) . . 131
Glas, Milchglas, Email 140
Strontium 142
Barium 144
Magnesium 146

§ 29. Leichtmetalle der Aluminiumgruppe (Erdmetalle) 148
Aluminium 148
Thonwaaren . . . 154
Beryllium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Terbium, Erbium, Ytterbium . . . 156

Anhang. In der Natur vorkommende Silikate der Leichtmetalle:
1. Weiche Silikate . 156
2. Harte Silikate . . 158
3. Sehr harte Silikate 161

b. Schwermetalle.

§ 30. Eisengruppe.
Eisen 162
Nickel 177
Kobalt 178
Mangan 181
Chrom 185

§ 31. Schwermetalle der Magnesium- u. Aluminiumgruppe.
Zink 189
Kadmium 193
Gallium 194
Indium 194

§ 32. Metalle der Stickstoffgruppe.
Arsen 194
Antimon 197
Wismut 200
Vanadin, Niob, Tantal 202

§ 33. Metalle der Kohlenstoffgruppe.
Zinn 202
Blei 206
Germanium, Titan, Zirkonium; Thorium 211

§ 34. Metalle der Kupfergruppe.
Kupfer 211
Quecksilber 219

§ 34. Gruppe d. Edelmetalle.
Silber 223
Gold 227
Platin und Platinmetalle 229

Mineralogie.

Einleitung 232

A. Von den physikalischen Eigenschaften 232
I. Äussere Formen d. Mineralien 232
Die Krystallsysteme . 235
Zwillingskrystalle . . 249
Krystallaggregate . . 250
Pseudomorphosen . . 251
II. Spaltbarkeit und Bruch 252
III. Optische Eigenschaften 253
Durchsichtigkeit . . . 253
Glanz 253
Farbe 253
Strahlenbrechung . . 254
Phophoreszenz 255
IV. Härte 255
V. Volumgewicht 256
VI. Elektrische, magnetische und thermische Eigenschaften 256
VII. Von den Kennzeichen d. Gefühls, Geruchs und Geschmacks 256

B. Von den chemischen Eigenschaften 257

Organische Chemie.

Einleitung 259
§ 1. Begriff d. organ. Chemie 259
§ 2. Zusammensetzung und allgemeine Eigenschaften der organ. Verbindungen 260
§ 3. Isomerie 261
§ 4. Homologe Reihen . . 262

A. Verbindungen mit kettenförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome 263
§ 5. Kohlenwasserstoffe . . 263
§ 6. Halogensubstitutionsprodukte 267
§ 7. Alkohole 268
§ 8. Ester und Äther . . . 272

Seite.
§ 9. Amine und Ammoniumbasen 274
§ 10. Aldehyde und Ketone . 275
§ 11. Säuren 275
Fette, Seifen . . . 277
§ 12. Kohlehydrate 286
Glykoside 294

B. Verbindungen mit ringförmiger Anordnung d. Kohlenstoffatome 295
§ 13. Aromatische Kohlenwasserstoffe 295
Isomerieen 296
§ 14. Halogen- und Nitroderivate 299
§ 15. Phenole 300
§ 16. Aromatische Alkohole 301
§ 17. Aromatische Aldehyde 302
§ 18. Aromatische Säuren . 302
§ 19. Amidoderivate, Azo- u. Diazoverbindungen . . 305
§ 20. Farbstoffe 306
1. Dem Pflanzen- und Tierreiche entstammende Farbstoffe . 306

Seite.
2. Teerfarbstoffe . . . 307
§ 21. Eiweisskörper 309
1. Albumine 310
2. Kaseine 311
Milch 311
3. Fibrine 312
Fleisch 312
Peptone 312
Hämoglobin (Atmung u. tierische Wärme) . . 312
Leimsubstanzen . . . 313
Hornstoff 313
Anhang zur Gruppe der Eiweisskörper:
Gährung 314
Alkoholgärung (Weinbereitung, Bierbrauerei, Branntwein- u. Spiritusfabrikation) . . . 315
Essiggärung 320
Fäulnisgärung . . . 320

UNORGANISCHE CHEMIE.

Einleitung.

§ 1. **Materie, Körper.** Unter Materie, Stoff oder Substanz verstehen wir alles, was die menschlichen Sinne als raumerfüllend und gewichtäussernd wahrnehmen. Körper nennen wir begrenzte Stoffmengen. Marmor, Holz, Wasser, Luft z. B. sind Körper.

Die Grösse des von einem Körper eingenommenen Raumes heisst sein Volumen, die Menge der Materie, welche den Raum einnimmt, seine Masse. Die Beschaffenheit der Begrenzung bedingt seine Form oder Gestalt.

§ 2. **Naturerscheinung, chemische und physikalische Naturerscheinungen; Kraft; Begriff der Chemie.** Jede Veränderung, welche wir mit Hilfe unserer Sinne in dem Zustande eines Körpers wahrnehmen, wird eine Naturerscheinung genannt. Das, was an oder in Körpern Veränderungen hervorbringt, nennt man Kraft.

Die unzählige Menge von Naturerscheinungen, welche an den Körpern zu tage treten, teilt man ein in chemische und physikalische. Jene bestehen in einer innern, diese in einer äussern Veränderung. Die innere Veränderung erkennt man an einer durchgreifenden, meistens sehr augenfälligen Veränderung des Stoffes der Körper, die äussere Veränderung an der Änderung einzelner Merkmale (Aggregatzustand, Grösse, Glanz, Farbe, elektrisches Verhalten etc.) der Körper, sofern nur der Stoff dabei ungeändert bleibt. — Häufig werden statt des Ausdrucks „Erscheinung" die Ausdrücke „Vorgang" oder „Prozess" gebraucht.

Eine Stange Schwefel wird beim Reiben elektrisch und zieht Schnitzel von Papier oder Teile einer Federfahne an, um sie gleich hernach wieder abzustossen. Erhitzen wir den Schwefel in einer Glasröhre, so schmilzt er zu einer weingelben klaren Flüssigkeit und verwandelt sich bei noch höherer Temperatur in ein rotbraunes Gas, welches äusserlich nicht die geringste Ähn-

lichkeit mit dem festen gelben Schwefel besitzt. Die Veränderungen, welche der Schwefel durch das Reiben und durch das Erhitzen in der Glasröhre erleidet, sind äussere, die Erscheinungen daher physikalische, denn der Schwefel ist nach dem Reiben noch derselbe wie vorher, und das Schwefelgas wie der flüssige Schwefel stehen zu dem festen Schwefel in keinem anderen Verhältnis wie das gasförmige Wasser, der Wasserdampf, und das flüssige Wasser zu dem festen Wasser, dem Eis. Wir haben es hier blos mit einer durch Wärme bewirkten Änderung der Aggregatzustände zu thun, welche so lange andauert, als die Ursache anhält. Wie Wassergas beim Abkühlen erst wieder zu flüssigem und dann zu festem Wasser wird, so verwandelt sich das Schwefelgas durch Abkühlung in flüssigen und zuletzt in festen Schwefel genau von den nämlichen Eigenschaften, welche er vor dem Erhitzen besass. Ganz anders, wenn wir Schwefel in einer offenen Schale an der Luft so stark erhitzen, dass er sich entzündet und mit blauer Flamme brennt. Auch hier verwandelt er sich ganz und gar in Gas, welches aber farblos ist, stechend riecht und sich weder durch Abkühlen noch durch irgend ein anderes Mittel wieder in Schwefel verwandeln lässt. Nicht blos der Aggregatzustand, sondern Farbe, Geruch, Löslichkeit in Wasser, Geschmack etc. des ursprünglichen Körpers sind durchaus geändert. Der Schwefel hat sich in letzterem Falle mit einem Bestandteil der Luft, dem Sauerstoff, chemisch vereinigt und die dadurch entstandene Verbindung, Schwefligsäureanhydrid genannt, ist eine neue, andere Substanz. Die Substanz des Schwefels wurde bei diesem Vorgange nicht zerstört, sie ist vielmehr noch in dem neuen Körper vorhanden, kann aber aus demselben nur durch tiefgreifende Prozesse wieder erhalten werden.

Die Beantwortung der Frage, ob eine Veränderung eine innere oder äussere ist, geschieht meistenteils am sichersten durch Untersuchung des Gewichts. Das Gewicht eines Körpers erleidet bei einer äussern oder physikalischen Veränderung niemals eine Änderung.

Die Chemie ist derjenige Teil der beobachtenden Naturwissenschaft (Naturlehre), der sich mit den inneren, den sogenannten chemischen Veränderungen der Körper beschäftigt.

§ 3. **Chemische und physikalische Eigenschaften.** Die Eigenschaften der Körper lassen sich unmittelbar oder mittelbar wahrnehmen; in letzterem Falle bestehen die Eigenschaften der Körper in einer Veränderung derselben. Man teilt daher die Eigenschaften wie die Naturerscheinungen in physikalische und chemische ein. Physikalische oder äussere Eigenschaften sind solche, welche an den Körpern unmittelbar ohne Hilfsmittel (durch blosse Anschauung) oder mittelbar, jedoch ohne dass eine innere Veränderung vor sich geht, wahrnehmbar sind. Chemische oder innere Eigenschaften nennt man solche, welche an den Körpern nur mittelbar und zwar während einer vor sich gehenden inneren Veränderung wahrgenommen werden können.

Eisen ist undurchsichtig, grauschwarz, dehnbar, besitzt Glanz (Metallglanz) und wird von einem Magnet angezogen. Dies sind physikalische Eigen-

schaften. Eisen, längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt, verliert seine Farbe, seine Festigkeit, seinen Glanz und die Fähigkeit vom Magnet angezogen zu werden und verwandelt sich allmählig in eine braunrote pulverige Substanz, die wir Rost nennen. Diese Eigenschaft können wir erst wahrnehmen, wenn wir das Eisen mit der Luft in Berührung bringen, wobei der genannte Körper eine vollständige innere stoffliche Umwandlung erleidet, infolge welcher er sich in einen Körper verwandelt, welcher sich durch seine Eigenschaften wesentlich von dem unterscheidet, aus dem er entstanden ist. Dies ist also eine chemische Eigenschaft.

§. 4. **Gemenge und Verbindung.** Wenn man zwei verschiedenartige Körper mit einander in innige Berührung bringt, so bleiben entweder die Eigenschaften der beiden Körper unverändert, und man nennt in diesem Falle den Vorgang Mischung und das Entstandene ein Gemenge, oder es entsteht ein Körper mit neuen Eigenschaften, in welchem Falle man den Vorgang eine chemische Vereinigung oder Synthese und das Entstandene einen zusammengesetzten Körper oder eine Verbindung nennt. Die mit einander gemengten oder verbundenen Körper nennt man die Bestandteile des Gemenges oder die Bestandteile der Verbindung.

Eine Verbindung ist wesentlich verschieden von einem Gemenge, und zwar können folgende charakteristische Unterscheidungsmerkmale angegeben werden:

a) Eine chemische Vereinigung findet nur nach bestimmten unabänderlichen Verhältnissen, nämlich den sogenannten Atomgewichten (siehe später) statt; eine mechanische Vereinigung dagegen nach jedem Verhältnisse.

b) Bei chemischen Verbindungen kann man die verbundenen Bestandteile mittels der Sinnesorgane nicht wieder erkennen, wohl aber ist dieses bei Gemengen in der Regel der Fall.

c) Eine chemische Verbindung kann nicht auf mechanischem Wege, sondern nur wieder auf chemischem Wege gehoben werden. Die Bestandteile eines Gemenges oder einer Mischung dagegen können in der Regel leicht wieder auf mechanischem Wege von einander getrennt werden.

d) Endlich besteht ein weiteres Kennzeichen der chemischen Verbindung darin, dass der Vorgang der Vereinigung immer von Wärmeentwicklung begleitet ist. Bei den mechanischen Vereinigungen bleibt die Temperatur unverändert.

Reibt man Schwefel mit Eisen trocken zusammen, so ist das entstandene Schwefel-Eisen-Gemenge grau und gelb zugleich, weniger grau als Eisen, und weniger gelb als Schwefel. Betrachtet man das scheinbar gleichförmige Pulver unter der Lupe oder dem Mikroskope, so kann man leicht

die einzelnen Schwefelteilchen von den Eisenteilchen unterscheiden und erkennen, dass, wenngleich sehr fein verteilt, doch der Schwefel Schwefel und das Eisen Eisen geblieben ist. Bringt man einen Magnet in die Nähe des Gemenges, so zieht derselbe das Eisen an, wodurch das letztere vollkommen vom ersteren getrennt werden kann. Schüttelt man das Gemenge mit Wasser, so setzt sich das spezifisch schwerere Eisen früher zu Boden wie der Schwefel, und es kann durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und Abgiessen desselben der Schwefel vollkommen vom Eisen getrennt werden.

Mengt man 2 Tle. Schwefel und 3 Tle. Eisenpulver und erhitzt das erhaltene Schwefel-Eisen-Gemenge in einem Reagensglase an einer Stelle der obersten Schichte mittels des Lötrohres, so fängt dasselbe an zu glühen, und indem sich das äusserst lebhafte Erglühen durch die ganze Masse fortpflanzt, erfolgt die chemische Vereinigung des Eisens mit dem Schwefel. Man hat nach dem Erkalten einen Stab geschmolzenen Schwefeleisens. Diese Schwefel-Eisen-Verbindung ist weder grau, noch metallisch glänzend wie Eisen, noch gelb und glänzend wie Schwefel, sondern gelbbraun und matt und weder mit freiem noch mit bewaffnetem Auge lassen sich Eisen- und Schwefelteilchen erkennen. Die beiden Bestandteile der Verbindung lassen sich nicht auf mechanischem Wege, d. h. weder mit Hilfe eines Magnets, noch durch Schütteln mit Wasser u. s. w., sondern nur wieder auf chemischem Wege von einander trennen. Das lebhafte Erglühen endlich beweist die starke Temperaturerhöhung, von welcher die chemische Vereinigung begleitet ist.

§ 5. **Teilung und Zersetzung.** Wenn aus einem Körper zwei (oder mehrere) neue Körper entstehen, so sind die entstandenen Körper entweder gleichartig und nur in bezug auf das Volumen von dem ursprünglichen Körper verschieden, und man nennt in diesem Falle den Vorgang eine Teilung, oder es besitzen die entstandenen Körper neue, von denen des ursprünglichen Körpers vollständig abweichende Eigenschaften, in welchem Falle man den Vorgang Zersetzung (Zerlegung) oder Analyse nennt. Die entstandenen neuen Körper heissen Zersetzungsprodukte.

Der unter dem Namen Quecksilberoxyd bekannte rote pulverförmige Körper besteht aus grösseren und kleineren Stückchen von übrigens ganz gleichartiger Beschaffenheit. Diese gleichartige Beschaffenheit ändert sich nicht, wenn man die Stückchen noch weiter zerreibt (zerteilt) und schliesslich in das denkbar feinste Pulver verwandelt. Betrachten wir das Pulver unter dem Mikroskop, so lässt sich nichts anderes erkennen, als kleinere Teilchen der ursprünglichen roten Substanz.

Erhitzen wir dagegen das Quecksilberoxyd in einem Reagensglase, so erleidet dasselbe durch die Erhitzung zuerst eine physikalische Veränderung, darin bestehend, dass seine Farbe in eine schwarzbraune übergeht. Lässt man den Körper erkalten, so wird er wieder rot. Erhitzt man ihn von neuem stark und andauernd, so nimmt er an Gewicht ab, wird immer weniger und verschwindet zuletzt ganz, während die nicht erhitzte Hälfte des Reagensglases sich mit einem grauen Anflug überzieht und sich in einem geeignet vorgelegten Gefäss ein luftförmiger Körper ansammelt. Der entstandene Anflug besteht aus Tröpfchen von Quecksilber. Der luftförmige Körper hat Ähnlichkeit mit der atmosphärischen Luft, ist aber nicht solche, da ein in denselben eingetauchter glimmender Span sich sogleich entzündet und mit hellleuchtender Flamme verbrennt, was in der atmosphärischen Luft nicht der Fall ist. Diesen luftförmigen Körper nennt man Sauerstoff. Das Quecksilberoxyd ist in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt worden.

Wenn ein aus zwei Bestandteilen zusammengesetzter Körper in der Weise durch einen andern hinzugebrachten zersetzt wird, dass dieser andere sich mit einem der beiden Bestandteile zu einem neuen Körper vereinigt, während der übrig bleibende Bestandteil ausgeschieden wird, so nennt man diesen Vorgang, da ein Körper an die Stelle eines anderen tritt, Zersetzung durch Substitution. Bezeichnen wir den zusammengesetzten Körper mit (A + B) und den anderen hinzugebrachten mit C, so lässt sich diese Art der Zersetzung durch folgendes Schema ausdrücken:

$$(A + B) + C = (A + C) + B.$$

C tritt an die Stelle von B.

Mengt man z. B. 1 g Zinnober mit $^1/_2$ g Eisenpulver und erhitzt das Gemenge in einem Reagensglas, so setzen sich bald an dem obern kältern Teil des Glases Kügelchen von Quecksilber an. Der Zinnober ist eine Verbindung von Quecksilber und Schwefel. Beim Erhitzen des Zinnobers mit Eisen wird ersterer zersetzt, indem das Quecksilber durch das Eisen von dem Schwefel fortgedrängt wird. Es entsteht Schwefeleisen, und Quecksilber wird frei:

Schwefel-Quecksilber und Eisen } geben { Schwefel-Eisen und Quecksilber.

Wenn man einen aus zwei Bestandteilen bestehenden Körper mit einem anderen aus zwei Bestandteilen zusammengesetzten Körper zusammenbringt, und es entstehen durch wechselseitigen Austausch der Bestandteile zwei neue Körper, so nennt man den Vorgang doppelte Zersetzung, Wechselzersetzung oder Tauschzersetzung. Bezeichnen wir die beiden zusammengesetzten Körper durch (A + B) und (C + D), so lässt sich diese Art der Zersetzung durch folgendes Schema ausdrücken:

$$(A + B) + (C + D) = (A + C) + (B + D).$$

Bringt man z. B. das beim vorigen Versuche erhaltene Schwefeleisen mit Chlorwasserstoff zusammen, so wird der Schwefel durch das Chlor von dem Eisen fortgedrängt, es entsteht Chloreisen; der freigewordene Schwefel verbindet sich mit dem zu gleicher Zeit freigewordenen Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff:

Chlor-Wasserstoff und Schwefel-Eisen } geben { Chlor-Eisen und Schwefel-Wasserstoff.

§ 6. **Einfache Körper** oder **Elemente.** Bei fortgesetzter Zerlegung der gleichartigen Körper in ungleichartige Bestandteile kommt man endlich auf Stoffe, welche nach den bis jetzt bekannten Scheidungsmitteln und Scheidungsverfahren nicht mehr weiter in ungleichartige Bestandteile zerlegt werden können.

Das Quecksilberoxyd z. B. besteht, wie wir gesehen haben, aus Quecksilber und Sauerstoff, und wir nennen dasselbe einen

zusammengesetzten Körper oder eine Verbindung. Da alle Versuche, das Quecksilber und den Sauerstoff weiter zu zerlegen, bisher ohne Erfolg gewesen sind, so nennt man sie einfache Körper, Grundstoffe oder Elemente. Einfache Körper sind ferner Schwefel, Kohlenstoff, Kupfer, Gold etc.

Man kennt bis jetzt etwa 70 einfache Körper, von welchen aber nur der dritte Teil sehr verbreitet in der Natur vorkommt, während die übrigen Elemente nur spärlich vorkommen und von untergeordneter Bedeutung sind.

§ 7. **Einteilung der Elemente.** Die Elemente werden nach gewissen chemischen und physikalischen Merkmalen zunächst in zwei Abteilungen, nämlich die der Metalle und die der Nichtmetalle — oft auch Metalloide genannt — eingeteilt.

Die Metalle besitzen einen eigentümlichen, nach ihnen benannten Glanz, den Metallglanz, sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität, sind undurchsichtig und unlöslich in nichtmetallischen, chemisch unwirksamen Lösungsmitteln (vgl. § 8), gehen mit Wasserstoff keine oder nur lose Verbindungen ein und bilden durch Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff vorzugsweise Basen, selten Säuren (vergl. § 22).

Die Nichtmetalle besitzen keinen Metallglanz (Arsen ausgenommen), sind schlechte Leiter der Elektrizität und Wärme, verbinden sich mit Wasserstoff, und liefern durch Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff nur Säuren (vergl. § 22) oder indifferente Körper, keine Basen.

Einige Nichtmetalle besitzen einzelne Eigenschaften der Metalle, in ihrer Gesamtheit sind sie aber bei keinem Nichtmetalle vertreten, wohl aber bei allen Metallen.

Wird eine chemische Verbindung, welche aus einem Metalle und einem Nichtmetalle besteht, durch den elektrischen Strom zerlegt, so scheidet sich das Metall stets am negativen, das Nichtmetall am positiven Pole des Zersetzungsapparates ab. Die Metalle verhalten sich also den Nichtmetallen gegenüber elektropositiv und werden deshalb im Gegensatze zu den Nichtmetallen elektropositive Elemente genannt.

Bei den Metallen unterscheidet man leichte und schwere Metalle. Zu den leichten Metallen gehören alle Metalle, welche ein Volumgewicht unter 5, zu den schweren Metallen diejenigen, welche ein Volumgewicht über 5 haben.

Unter Beachtung aller wesentlichen Eigenschaften lassen sich die Elemente weiter zu natürlichen Familien oder Gruppen vereinigen, wie die folgende Übersicht[1]) zeigt.

1. Wasserstoffgruppe: Wasserstoff*.
2. Chlorgruppe: Chlor*, Brom*, Jod*, Fluor*.
3. Sauerstoffgruppe: Sauerstoff*, Schwefel*, Selen*, Tellur.
4. Stickstoffgruppe: Stickstoff*, Phosphor*, Arsen*, Antimon, Wismut.
 Vanadin, Niob, Tantal.
5. Kohlenstoffgruppe: Kohlenstoff*, Silicium*, Germanium.
 Zinn, Blei.
 Titan, Zirkonium, Thorium.
6. Borgruppe: Bor*.
7. Natriumgruppe: Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium.
8. Magnesiumgruppe: Magnesium, Calcium, Strontium, Barium.
 Zink, Kadmium.
9. Aluminiumgruppe: Aluminium, Beryllium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Terbium, Erbium, Ytterbium.
 Gallium, Indium, Thallium.
10. Eisengruppe: Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan.
 Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.
11. Kupfergruppe: Kupfer, Quecksilber.
12. Edelmetalle: Silber, Gold.
 Ruthenium, Rhodium, Palladium.
 Osmium, Iridium, Platin.

§ 8. **Aggregatzustand.** Es gibt drei Zusammenhangsformen der Körper oder Aggregatzustände: den festen, flüssigen und luft- oder gasförmigen. Viele Körper kennen wir in allen drei Aggregatzuständen (Wasser, Schwefel, Quecksilber), manche nur gasförmig und flüssig (Schwefelkohlenstoff), manche nur flüssig und fest (viele Metalle), einige nur fest (Kohlenstoff, Calciumoxyd).

Durch Zufuhr von Wärme gehen die meisten Körper aus dem festen in den flüssigen und den gasförmigen Zustand über. Ein fester Körper, welcher durch Wärme flüssig wird, heisst schmelzbar: die Temperatur, bei welcher dies geschieht, der

1) Die Namen der selteneren oder weniger wichtigen Elemente sind klein gedruckt, die Nichtmetalle sind mit * versehen.

Schmelzpunkt, ist bei den einzelnen sehr verschieden. Ein fester oder flüssiger Körper, welcher ohne Zersetzung durch Wärme gasförmig wird, heisst *flüchtig*; die Temperatur, bei welcher dies geschieht, heisst bei flüssigen Körpern der *Siedepunkt*, und ist bei den einzelnen sehr verschieden. Die Temperatur, bei welcher flüssige Körper fest werden, nennt man ihren *Gefrier-* oder *Erstarrungspunkt*, die, bei welcher luftförmige Körper sich in Flüssigkeiten verwandeln, ihre *Verdichtungs-Temperatur*.

Die Überführung einer Luftart in den flüssigen Zustand (*Verdichtung* oder *Kondensation*) kann

1) durch Abkühlung,

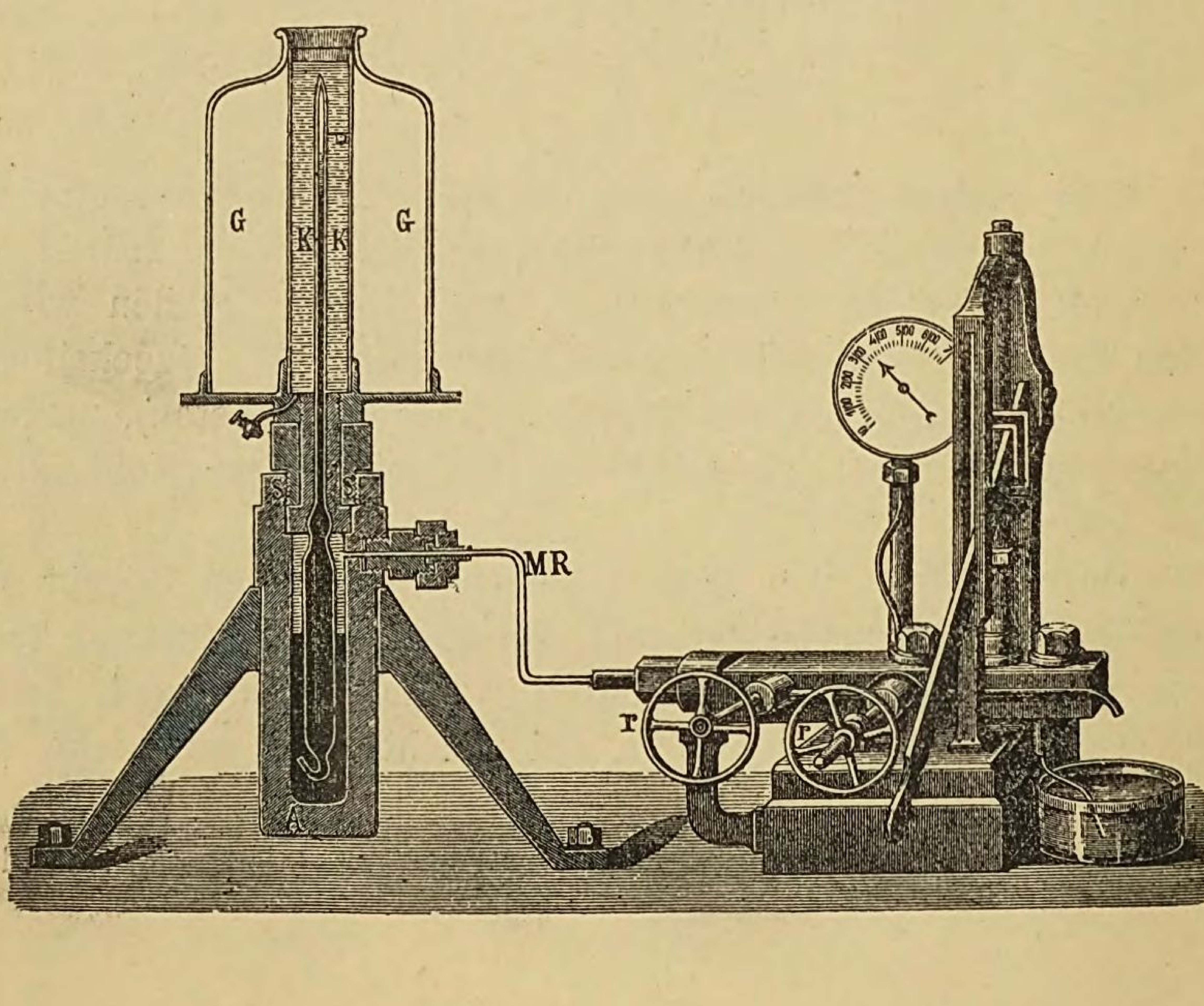
2) durch Zusammendrücken,

3) durch Abkühlen und Zusammendrücken bewirkt werden.

Mit dem Aufhören resp. Nachlassen des Drucks kehrt (wie bei zunehmender Wärme) der ursprünglich luftförmige Zustand zurück.

Ammoniakgas z. B. verwandelt sich in eine Flüssigkeit, wenn man es auf — 40° C. abkühlt; dasselbe geschieht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man das Gas einem Druck von 7 Atmosphären aussetzt. Um Sauerstoff zu verflüssigen, ist dagegen bei — 130° noch ein Druck von 475 Atmosphären und für Wasserstoff bei — 140° sogar ein solcher von 650 Atm. erforderlich.

Figur 1.



Der zum Verdichten der Gase dienende Apparat Fig. 1 besteht aus: 1. einem Stahlgehäuse A, welches aus zwei Teilen besteht, die durch das Schraubengewinde SS zusammengehalten werden und wovon der untere Teil mit Quecksilber gefüllt ist; 2. einer zur Aufnahme und Verdichtung der Gasart dienenden starken Glasröhre P, welche in einer mit Schraubengewinde versehenen Metallhülse befestigt ist; 3. einem über den oberen Teil der Röhre P befestigten Glascylinder KK zur Aufnahme der Kältemischung; 4. einem über den Glascylinder KK befestigten Schutzmantel GG zur Verhinderung des Umherspringens von Glassplittern bei einer etwaigen Explosion der Glasröhre P und des Glascylinders KK; und 5. einer hydraulischen Presse, welche durch das Metallrohr MR mit dem Innenraum des Stahlcylinders A in Verbindung steht. Ist die Glasröhre P mit dem Gas gefüllt und aufgeschraubt, und die hydraulische Presse in Thätigkeit gesetzt, so drückt letztere Wasser in den Innenraum von A, dieses drückt auf das Quecksilber, welches in die Röhre P steigt und dort einen immer stärker werdenden Druck auf das eingeschlossene Gas ausübt.

Für jedes Gas gibt es eine bestimmte Temperatur, die kritische Temperatur, oberhalb welcher auch der stärkste Druck nicht im stande ist, dasselbe zu verflüssigen. Ehe man dies entdeckt hatte, konnte man gewisse Gase (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w.) nicht kondensieren und nannte sie deshalb permanente oder bleibende im Gegensatz zu den koerziblen oder zwingbaren.

Der Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen ist nur ein relativer; Dämpfe nennt man die Gase, welche schon bei einer Temperatur von über 0° flüssig werden (Wasser-, Schwefel-, Joddampf); für chemische Betrachtungen sind sie gleich.

Auflösung. Viele feste und gasförmige Körper werden in Berührung mit flüssigen (z. B. Wasser) gleichfalls flüssig; diesen Vorgang nennt man Auflösung, bei den Gasen auch Absorption.

Eine Flüssigkeit kann unter bestimmten Umständen nur eine bestimmte Menge eines festen oder gasförmigen Körpers auflösen. Hat eine Flüssigkeit die ganze Menge des festen oder gasförmigen Körpers gelöst, die sie unter den gegebenen Bedingungen lösen kann, so heisst sie gesättigt.

Die Löslichkeit der festen Körper ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels, von der des zu lösenden Körpers und von der Temperatur.

Das gewöhnliche Lösungsmittel ist das Wasser, häufig benützte sind noch der Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff etc. Die Löslichkeit der Körper wächst nahezu immer mit Zunahme der Temperatur, mit Erniedrigung derselben nimmt sie ab; nur ausnahmsweise hat die Höhe der Temperatur keinen Einfluss

auf die Menge des lösbaren Stoffes oder wird die Löslichkeit durch die Erhöhung der Temperatur vermindert. Bei einigen Körpern erreicht die Löslichkeit durch die Erhöhung der Temperatur ein Maximum und sinkt wieder, wenn die Temperatur noch weiter steigt; z. B. Natriumsulfat in Wasser.

Die Angabe bezüglich der Löslichkeit der Körper bezieht sich immer auf 100 Tle. des Lösungsmittels; die Zahl oder Bruchzahl, welche angibt, wie viele Teile des Körpers in 100 Tln. Flüssigkeit bei t^0 gelöst werden, ist der Löslichkeitskoefficient bei t^0 C.; z. B. wenn 32 oder $^{32}/_{100}$ bei 20^0 der Löslichkeitskoefficient von Salpeter zu Wasser ist, so heisst das, 100 Tle. Wasser lösen bei 20^0 32 Tle. Salpeter auf.

Kühlt man eine gesättigte wässerige Lösung ab, so scheidet sich von dem gelösten Körper eine entsprechende Menge ab. Die über dem ausgeschiedenen Körper stehende Flüssigkeit wird Mutterlauge genannt. Aus dieser kann, wenn nicht die ganze Menge des Körpers ausgeschieden oder auskrystallisiert ist, durch Verdunsten eine abermalige Ausscheidung, unter Umständen eine dritte u. s. w. erhalten werden.

Ist eine Flüssigkeit mit einem Körper gesättigt, so kann sie noch einen anderen auflösen. Lässt man eine derartige Lösung erkalten oder verdunsten, so scheidet sich zunächst derjenige Körper aus, welcher am schwersten löslich ist, weil er die grössere Menge des Lösungsmittels bedarf, und diejenige Quantität desselben nicht mehr vorfindet, welche für ihn erforderlich ist, um sich in Lösung zu erhalten, während der leichter lösliche Körper eine geringere Menge des Lösungsmittels in Anspruch nimmt, um in Lösung verbleiben zu können. Dieses Verhalten wird häufig zur Reindarstellung der Körper, insbesondere der krystallisierbaren benutzt, indem es in vielen Fällen leicht gelingt, dieselben auf solche Weise von beigemengten fremden Substanzen zu befreien.

Der einfachen Lösung steht die chemische Lösung gegenüber. Während bei ersterer weder das Lösungsmittel noch der in Lösung gehende Körper eine Veränderung erleiden, werden bei der chemischen Lösung beide Körper, das Lösungsmittel und der in Lösung gehende Körper chemisch verändert. Die Metalle z. B. für welche es kein einfaches Lösungsmittel gibt, ausgenommen die Metalle selbst, lösen sich

zum grossen Teil in Säuren auf. Eine solche Lösung liefert aber nach dem Vertreiben des überschüssigen Lösungsmittels nicht das Metall, sondern einen Rückstand, der durchaus andere Eigenschaften besitzt als das zuvor gelöste Metall. Lösen wir z. B. Zink in Salzsäure, so bekommen wir beim Vertreiben des überschüssigen Lösungsmittels ein weisses Salz, das Zinkchlorid, das aus Zink und Chlor besteht.

Die Löslichkeit der Gase ist zunächst abhängig von der Natur der Flüssigkeit und der des Gases. Von weiterem Einfluss sind ferner als Momente, die ausserhalb liegen, die Temperatur und der Druck, der auf dem zu lösenden Gase lastet.

Die Menge Gas, welche eine Flüssigkeit aufnehmen (absorbieren) kann, wird durch Erhöhung der Temperatur verringert und durch Verstärkung des Druckes vergrössert. Innerhalb gewisser Grenzen des Druckes ist die absorbierte Gasmenge dem Drucke proportional, d. h. einer zwei-, drei-, viermaligen Zunahme desselben entspricht auch eine zwei-, drei-, viermalige Gewichtszunahme des gelösten Gases.

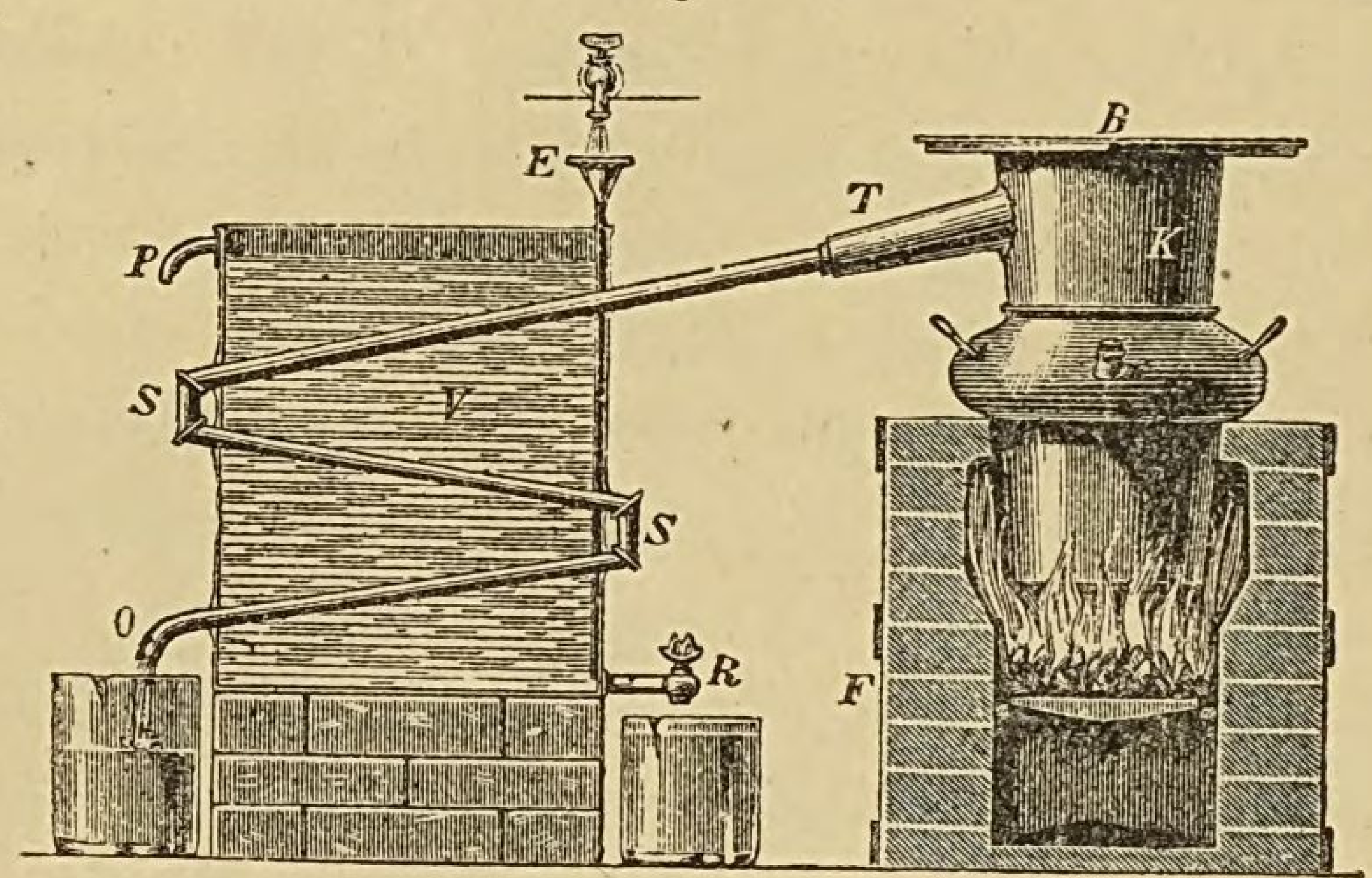
Das auf 0° und normalen (760 mm) Barometerstand reduzierte Gas, welches von einem Volum einer Flüssigkeit bei dem genannten Drucke absorbiert wird, heisst der Absorptionskoefficient; z. B. wenn 0,019 bei 20° der Absorptionskoefficient von Wasserstoff zu Wasser ist, so heisst das, 1 Vol. Wasser nimmt bei 20° nur 0,019 Vol. Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck auf. Bei 1520 mm = 2 Atmosphärendruck wird der Absorptionskoefficient das Doppelte = 0,038 sein u. s. f.

Die Absorption ist stets von Wärmeentwicklung und Volumvermehrung der absorbierenden Flüssigkeit begleitet.

Destillation ist diejenige Operation, mittelst welcher eine Flüssigkeit in Dampf verwandelt, der Dampf aber wieder durch Abkühlung verdichtet, d. h. in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand zurückgeführt wird. Ihr Zweck ist, einen festen, in einer Flüssigkeit aufgelösten, nicht flüchtigen Körper vor dem Lösungsmittel unter gleichzeitiger Gewinnung des letzteren zu trennen oder zwei (oder mehrere) Flüssigkeiten, welche bei verschiedener Temperatur in Dampf übergehen, von einander zu scheiden. Die zu dieser Operation angewendeten Apparate, Destillier-Apparate, bestehen aus drei Teilen; in dem einen, der Blase oder dem Destillierkolben, geht die Fl[illegible]

in Dampf über, im anderen, dem Kühlapparat, verdichtet sich der Dampf; der dritte Teil hat den Zweck, die beiden erst-

Figur 2.



erwähnten in Verbindung zu setzen; er kann die Form eines Aufsatzes, eines Helms haben oder besteht nicht selten auch nur aus einem gebogenen Rohr.

Fig. 2 stellt einen Destillierapparat dar, wie sie im grossen angewandt werden. C ist die über der Feuerung F stehende Blase mit dem Helm K B T, SS das im Kühlfasse liegende Kühlrohr, aus dessen Mündung O das Destillat ausfliesst, E Zufluss des kalten Wassers, P Abflussrohr für das Wasser.

Sublimation. Was die Destillation für flüssige, das ist die Sublimation für feste Körper. Sie ist die Überführung eines flüchtigen festen Körpers in Dampf, und die Verdichtung des Dampfes durch Abkühlung zu dem ursprünglich festen Körper. Die Sublimation hat zum Zweck, einen flüchtigen festen Körper von einem nicht flüchtigen oder weniger leicht flüchtigen zu trennen.

§ 9. **Volumgewicht.** Haben Körper bei gleichem Volumen ungleiche Masse, so sagt man, sie besitzen verschiedene Dichte oder Dichtigkeit, und zwar ist derjenige der dichtere, welcher in diesem Falle die grössere Masse enthält. Das Verhältnis des Gewichts eines Körpers, oder seiner Masse zu seinem Volumen heisst Volumgewicht (V. G.) oder specifisches Gewicht. Die Volumgewichte der Körper sind die Gewichte gleicher Volumen und geben die verschiedene Dichte oder Dichtigkeit der Körper an. Will man sie durch bestimmte Zahlen ausdrücken, so muss man das Gewicht eines Volums eines Körpers zur Einheit wählen. Man ist übereingekommen für die Gase den Wasserstoff, das leichteste Gas, und für die flüssigen und festen Körper das Wasser als Einheit zu wählen.

Sieht man von der Wahl eines Körpers als Einheit ab und wählt als Einheit des Volumens das Kubikdecimeter bei festen und flüssigen Körpern in kg (V. G. kg), und bei den Gasen in g ausgedrückt (V. G. g.) so bezeichnet man dies als das absolute Volumgewicht.

Die Beschreibung der Methoden, deren man sich zur Bestimmung des Volumgewichtes der Körper bedient, gehört in das Gebiet der Physik.

A. Nichtmetalle.

Wir beginnen die Besprechung der Nichtmetalle mit dem Wasserstoff, weil dieser den nichtmetallischen und metallischen Charakter in sich vereinigend, gleichsam den Typus aller Elemente, das sogenannte Normalelement, bildet. Im Anschlusse an den Wasserstoff besprechen wir zunächst den Sauerstoff und Stickstoff und dann die Metalle Natrium und Kalium, bei welch' letzteren der Charakter der Metalle am entschiedensten hervortritt.

§ 10. **Wasserstoff. Hydrogenium.** H' = 1.

Vorkommen. Der Wasserstoff findet sich nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Nichtmetallen. Seine wichtigste Verbindung ist das Wasser, welches von ihm 11,1 Gewichtsprozente enthält, ferner bildet er einen wesentlichen Bestandteil der meisten Pflanzen- und Tierstoffe.

Darstellung. 1) Durch Zersetzung von Chlorwasserstoff (Salzsäure) oder verdünnter Schwefelsäure [1]) mittelst des elektrischen Stromes.

$$HCl = H\ (-\ \text{Pol}) + Cl\ (+\ \text{Pol}).$$

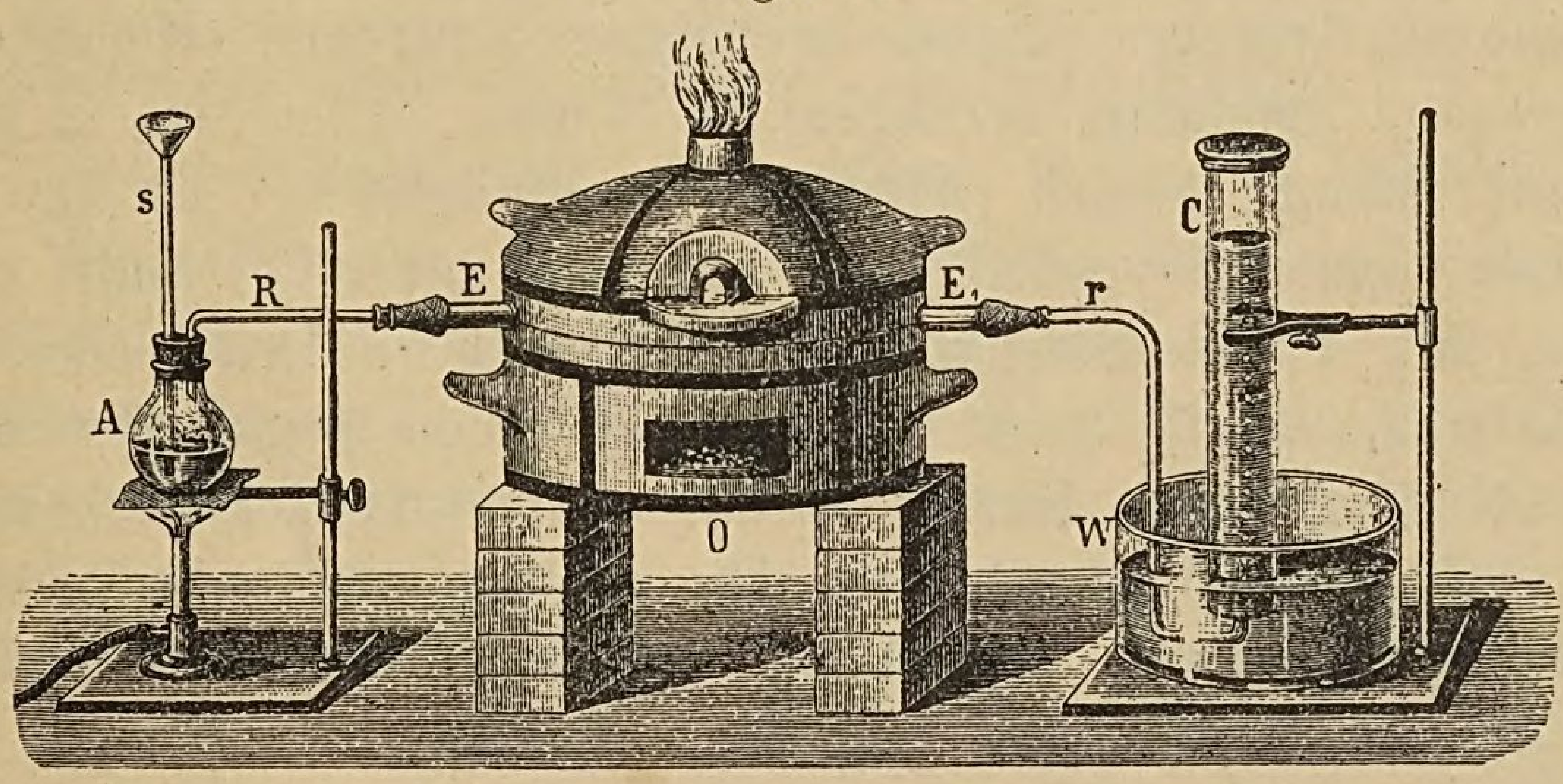
2) Durch Zersetzung des Wassers:

a. Mittelst Natrium, wobei Natriumhydroxyd entsteht, welches sich in dem unzersetzt bleibenden Teil des Wassers auflöst:

Na	+	H_2O	=	NaOH	+	H
Natrium,		Wasser,		Natriumhydroxyd,		Wasserstoff.

b. Mittelst Eisen, indem man Wasserdampf durch ein rotglühendes mit Eisendraht gefülltes Porzellanrohr oder Eisen-

Figur 3.



[1]) Man glaubte früher, dass das Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugefügt hat, in 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff zerlegt wird.

rohr leitet (siehe Figur 3), wobei sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Eisen zu Eisenoxyduloxyd verbindet:

$3 Fe$	+	$4 H_2O$	=	Fe_3O_4	+	$4 H_2$
Eisen,		Wasser,		Eisenoxyduloxyd,		Wasserstoff.

3) Durch Zersetzung verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure mittelst Zink oder Eisen (gebräuchlichste Methode):

Zn	+	$2 HCl$	=	$ZnCl_2$	+	H_2
Zink,		Chlorwasserstoffsäure,		Zinkchlorid,		Wasserstoff,
Zn	+	H_2SO_4	=	$ZnSO_4$	+	H_2
Zink,		Schwefelsäure,		Zinksulfat,		Wasserstoff.

Der Zusatz von Wasser ist nötig, weil sich bei Anwendung von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (Schwefelsäure) das Zink sogleich mit einer für die Säure undurchdringlichen Schicht von Zinkchlorid (Zinksulfat) überziehen würde; das zugesetzte Wasser löst das entstandene Zinkchlorid (Zinksulfat) auf.

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Bei einer Abkühlung auf — 140° und gleichzeitiger Anwendung eines Druckes von 650 Atmosphären soll es zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei plötzlicher Druckverminderung zu einer metallähnlichen Masse erstarrt (Neuere Untersuchungen lassen Zweifel daran aufkommen, dass diese Angaben der Wahrheit entsprechen). Er hat das V. G. 1, ist der leichteste aller Körper, $14^1/_2$ mal leichter als die Luft und 11 000 mal leichter als Wasser. Er kann deshalb zum Füllen der Luftballons angewendet werden. Er unterhält weder das Atmen noch das Brennen, ist aber selbst brennbar. Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit blassblauer, wenig leuchtender Flamme zu Wasser. Daher der Name Hydrogen (von hydor, Wasser und gennaein, erzeugen). In Wasser ist er nur in sehr geringer Menge löslich (Absorptionskoefficient bei 15° 0,019).

Ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff mit 5 Vol. Luft, oder besser mit 1 Vol. Sauerstoff bildet das Knallgas oder die Knallluft, welche beim Annähern an einen brennenden Körper mit der grössten Heftigkeit unter Lichtentwicklung explodiert, wobei sich Wasser bildet. Die dabei stattfindende Wärmeentwicklung ist sehr bedeutend. In Berührung mit Platin-

Es wird aber hiebei die Schwefelsäure in H_2 und SO_4 gespalten. Letzteres zerfällt in O und SO_3. Indem sich das SO_3 mit Wasser verbindet, entsteht wieder Schwefelsäure, die sofort wieder in H_2 und SO_4 gespalten wird und daher bei der Electrolyse neue Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff liefert.

blech oder besser mit Platinschwamm geht die Vereinigung der beiden Gase schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Es beruht darauf das Döbereiner'sche Feuerzeug, bei welchem Wasserstoff aus einer Spitze gegen Platinschwamm strömt, welcher dadurch glühend wird und das Gas entzündet.

Der Wasserstoff vereinigt sich chemisch mit allen Nichtmetallen und legirt sich mit einigen Metallen (Palladium).

Der Wasserstoff wurde von Paracelsus zuerst im 16. Jahrhundert dargestellt, aber erst 1781 von Cavendisch genauer untersucht und als Bestandteil des Wassers erkannt.

Um die Volumina verschiedener Gase vergleichen zu können, muss man dieselben für denselben Druck und dieselbe Temperatur berechnen. Man ist übereingekommen, als Normaltemperatur 0° C. und als Normaldruck den Druck des Barometerstandes von 760 mm, d. h. den Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm anzunehmen.

Will man das Litergewicht eines einfachen oder zusammengesetzten Gases berechnen, so hat man sich zu erinnern, dass die Volumgewichte der Körper die Gewichte gleicher Volumina sind, und dass der Wasserstoff, als der leichteste aller Körper, als Massstab für das Volumgewicht der Gase angenommen wurde.

Wiegt 1 Vol. Wasserstoff = 1, so wiegt 1 Vol. Sauerstoff = 16. 1 Vol. Stickstoff = 14 u. s. w. Da nun 1 Liter H = 0,0896 g bei 0° und 760 mm Druck wiegt, so hat man nur dieses Gewicht mit dem Vol.-Gew. des entsprechenden Gases zu multiplizieren, um das Litergewicht desselben zu erhalten.

Es wiegt demnach unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Druckes

1 Liter	Sauerstoff . . .	16	× 0,0896	= 1,434	g
1 „	Stickstoff . . .	14	× 0,0896	= 1,254	„
1 „	Wasserdampf . .	9	× 0,0896	= 0,806	„
1 „	Ammoniak . . .	8,5	× 0,0896	= 0,762	„
1 „	Luft	14,43	× 0,0896	= 1,293	„

In Fällen, in welchen keine grosse Genauigkeit erforderlich ist, kann man beim Multiplizieren etwas Mühe sparen, wenn man für das Wasserstofflitergewicht den Annäherungswert 0,09 statt 0,0896 annimmt.

§ 11. Sauerstoff. Oxygenium. O'' = 16 (15,96).

Vorkommen. Der Sauerstoff findet sich im freien Zustande in der atmosphärischen Luft, von welcher er $^1/_5$ ihres Volumens ausmacht, ausserdem aber chemisch gebunden in den meisten Naturkörpern, als in dem Wasser (88,8 pCt), in Kalk, Thon, Sand etc. überhaupt in so grosser Menge, dass man sein Gewicht auf $^1/_3$ des Gewichtes der ganzen Erde schätzt. Er bildet ferner einen wesentlichen Bestandteil aller Pflanzen und Tiere.

Darstellung. Ausser durch Elektrolyse (vergl. Wasserstoff) kann der Sauerstoff erhalten werden:

1) Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, welches dabei geradeauf in seine Bestandteile zerfällt:

$$HgO = Hg + O.$$

2) Durch Erhitzen von Kaliumchlorat, welches seinen ganzen Sauerstoff in der Hitze abgibt und sich in Kaliumchlorid verwandelt[1]):

$$KClO_3 = KCl + 3\,O.$$

3) Aus dem Braunstein oder Manganperoxyd, MnO_2, lässt sich der Sauerstoff auf zweierlei Weise darstellen, entweder durch Glühen in einer eisernen Retorte oder durch Übergiessen von Braunstein mit Schwefelsäure und Erhitzen. In dem ersten Falle erhält man das Drittel des in dem Braunstein enthaltenen Sauerstoffs, im zweiten die Hälfte. Die Formeln, welche diese Prozesse ausdrücken sind folgende:

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\,O,$$

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

4) Aus Luft durch Vermittlung von Metalloxyden:

$$BaO + O = BaO_2,$$

$$BaO_2 = BaO + O.$$

Erstere Reaktion wird unter Druck, die zweite im luftverdünnten Raume, beide bei schwacher, kaum sichtbarer Rotglut vorgenommen. An Stelle des Bariumoxydes lassen sich auch die Oxyde des Mangans in Gegenwart von Alkalihydroxyden verwenden; der aufgenommene Sauerstoff muss aber durch Wasserdampf ausgetrieben werden:

$$MnO_2 + 2\,KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O,$$

$$K_2MnO_4 + H_2O = MnO_2 + 2\,KOH + O.$$

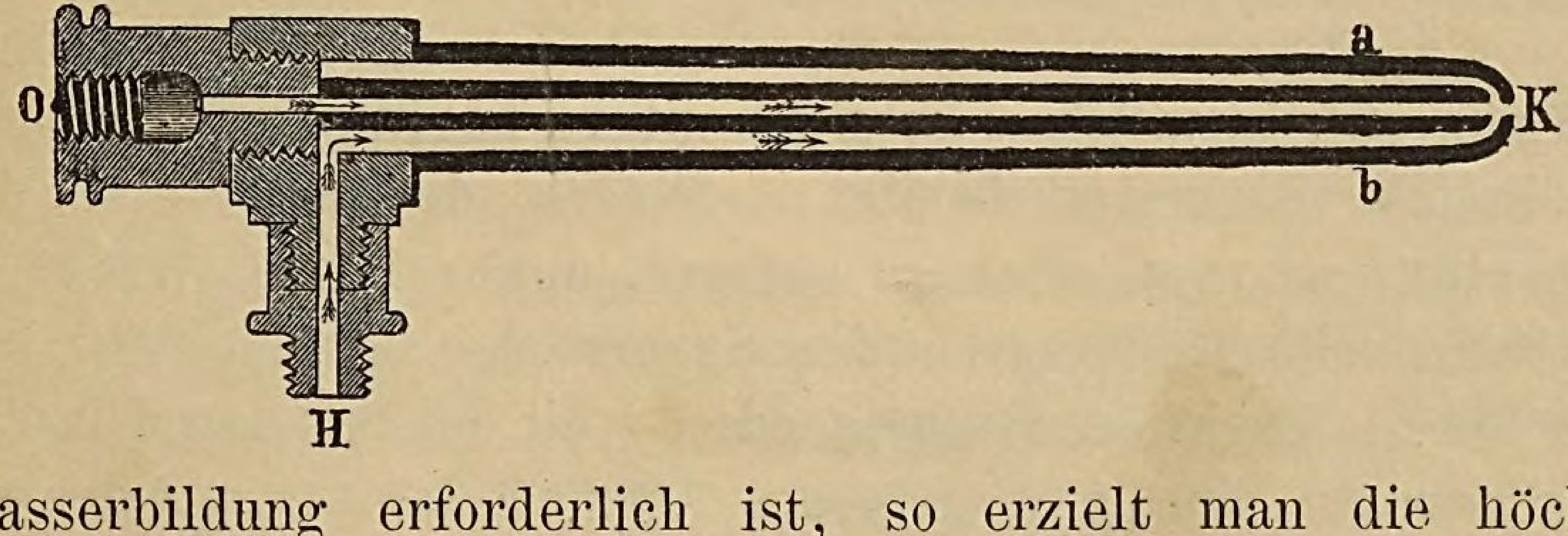
Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas vom V. G. 16. Bei einer Abkühlung auf — 130° und gleichzeitiger Anwendung eines starken Druckes verdichtet er sich zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit mit dem Siedepunkt — 180°. Er unterhält das Atmen und das Verbrennen, brennt aber selbst nicht. Da die Verbrennung brennbarer Körper in der Luft auf Kosten des in ihr enthaltenen Sauerstoffs erfolgt, so geschieht sie in reinem Sauer-

[1]) Um die Zersetzung des Kaliumchlorats gleichmässiger zu machen und das Aufblähen zu verhindern, mengt man dasselbe mit dem gleichen Gewichte Braunsteins oder reinem Quarzsandes. Der Braunstein wird dabei nicht verändert.

stoff mit viel stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung und in viel kürzerer Zeit als in der Luft. Ein glimmender Holzspan oder ein Schwamm entflammt sich in einem Gefäss mit Sauerstoff und verbrennt mit starkem Licht. Ist der glimmende Schwamm an dem unteren Ende einer ausgeglühten Uhrfeder befestigt, so verbrennt das Eisen unter lebhaftem Funkensprühen. Glühend gemachte Kohle verbrennt wie das Eisen im Sauerstoff unter Funkensprühen, Schwefel verbrennt mit schöner blauvioletter Flamme, Phosphor unter Verbreitung eines Lichtes, dessen Glanz das Auge kaum zu ertragen vermag. Wird nach dem Verbrennen der Kohle, des Schwefels und des Phosphors das Gefäss mit Wasser ausgeschwenkt, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche die Eigenschaft hat, blaues Lackmuspapier zu röten. Ähnlich wie die geschmacklose Kohle und der geschmacklose Schwefel und Phosphor durch ihre Verbindung mit Sauerstoff saure Eigenschaften erhalten, werden noch viele andere einfache Körper mit Sauerstoff zu S ä u r e n. Dies der Grund, warum man ihm den Namen Sauerstoff oder Oxygen (von oxys, sauer und gennaein, erzeugen) gegeben hat. Bei einigen Körpern, wie bei Phosphor und Eisen, sind die Verbrennungsprodukte, d. h. die Verbindungen dieser Elemente mit Sauerstoff feste Körper, bei anderen, wie beim Schwefel und besonders bei unseren Heizmaterialien und Leuchtstoffen, sind die Verbrennungsprodukte nicht sichtbar, da sie als farblose Gase in der umgebenden Luft sich verbreiten. In Wasser ist Sauerstoff sehr wenig löslich, sein Absorptionskoefficient ist bei 15° 0,03.

Strömt in brennendes Wasserstoffgas jene Menge Sauerstoffgas (auf 2 Vol. Wasserstoff = 1 Vol. Sauerstoff), die zur

Fig. 4.



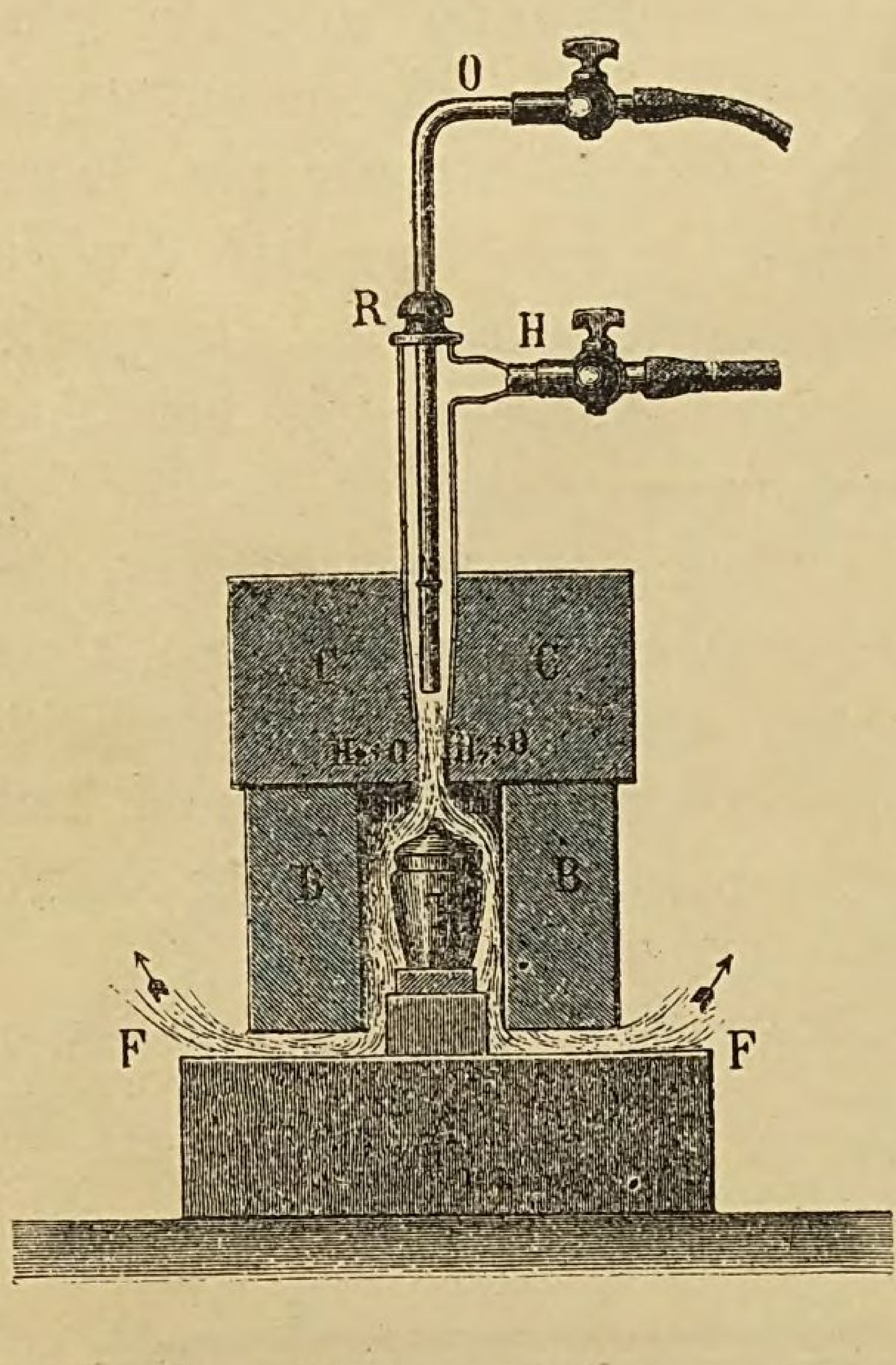
Wasserbildung erforderlich ist, so erzielt man die höchste Temperatur, die überhaupt auf chemischem Wege erzeugt wer-

den kann, etwa 2500°; ein solches Gebläse (Knallgasgebläse, Hydrooxygengasgebläse) findet zum Schmelzen und Löten von Platin, Gold, Kupfer u. dergl. Anwendung.

Für die gefahrlose Verbrennung eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas) dienen besondere Verbrennungsröhren, z. B. die Maugham'sche Verbrennungsröhre, Fig. 4. An dem mit Schraubengewinde versehenen durchbohrten Metallstück O, welches mit einer Sauerstoffleitung verbunden wird, ist eine engere aus Platin gefertigte Röhre befestigt. Dieselbe ist von einer zweiten ebenfalls von Platin hergestellten Röhre derart umschlossen, dass zwischen beiden Röhren ein Zwischenraum gebildet wird, welcher mit dem durchbohrten und seitlich angeschraubten Metallstück H in Verbindung steht und zur Zufuhr des Wasserstoffs dient. Man lässt zunächst Wasserstoff einströmen, zündet diesen nach einiger Zeit bei K an und leitet hierauf soviel Sauerstoff zu, dass die anfangs grosse Wasserstoffflamme möglichst klein wird.

Zum Schmelzen grösserer Mengen Platin etc. verwendet man den Apparat Figur 5. Auf die aus feuerfesten Steinen gemauerte Unterlage A setzt man den cylinderförmig ausgehöhlten und an beiden Seiten mit den Verbrennungsgas - Abzugskanälen F F versehenen Kalkstein B B, den sogenannten Schmelzcylinder, stellt alsdann auf Kalksteinunterlagen in den Hohlraum des Kalksteins B B den mit Platin gefüllten Kalktiegel T und schliesst den Schmelzofen durch Aufsetzen des zum Zwecke der Aufnahme der sogenannten Gebläseröhre durchbohrten Kalksteins C C. Man verbindet hierauf die untere weitere Röhre H mit einem Wasserstoffgasometer und die obere engere mit einem Sauerstoffgasometer, entzündet nach dem Oeffnen des Hahns H das ausströmende Wasserstoffgas und führt der Wasserstoffflamme dann soviel Sauerstoff zu, dass die Gebläseflamme nur noch wenig leuchtend brennt.

Figur 5.



Ozon, O_3. Der Sauerstoff tritt noch in einem Zustande auf, in welchem er ganz andere Eigenschaften als der gewöhnliche Sauerstoff besitzt. Wegen des Geruches, den diese allotrope (von allos = anderer, ungleich und tropos = Beschaffenheit) Modifikation des Sauerstoffes besitzt, wird dieselbe Ozon (ozein = riechen) oder, weil der Sauerstoff in diesem Zustande eine viel grössere Affinität besitzt als der gewöhnliche Sauerstoff, auch wohl aktiver Sauerstoff genannt.

Das Ozon ist bis jetzt nur in sehr kleinen Mengen und nur vermischt mit gewöhnlichem Sauerstoff (im günstigsten Falle 10 Proz. Ozongehalt) darstellbar. Man erhält dasselbe; 1. wenn man elektrische Funken durch Sauerstoff schlagen lässt; 2. wenn man verdünnte Schwefelsäure mittelst des galvanischen Stromes zersetzt; 3. wenn man einige Stücke Phosphor und soviel Wasser, dass dieselben halb mit Wasser bedeckt sind, in eine grosse Flasche mit Luft oder Sauerstoff bringt, und 4. wenn man Kaliumpermanganat in Schwefelsäure einträgt. Auch ätherische Öle, wie Terpentinöl, beladen sich bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter dem Einfluss des Lichtes, mit Ozon (Ozonträger).

Das Ozon besitzt einen eigentümlichen chlorähnlichen Geruch (Blitzgeruch), reizt heftig die Atmungsorgane, erregt Husten und wirkt höchst oxydierend, auch in Fällen, wo gewöhnlicher Sauerstoff ganz unwirksam ist. So wird z. B. Silber, welches beim Liegen an der Luft seine Farbe und seinen Glanz behält, ozonreicher Luft ausgesetzt, schwarz, indem es sich mit dem Ozon zu Silberperoxyd verbindet. Organische Materien namentlich Pflanzenfarben, Riech- und Fäulnisstoffe werden durch das Ozon zerstört. Aus Kaliumjodid scheidet Ozon Jod ab, welches sich leicht dadurch erkennen lässt, dass es Stärkekleister blau färbt. Papier, welches in verdünnten mit etwas Kaliumjodid versetzten Stärkekleister getaucht worden ist, wird daher in ozonhaltiger Luft tief blau. Man nennt einen solchen Papierstreifen Ozonometer. Mit Hilfe eines solchen Ozonometers kann man den Ozongehalt der Luft bestimmen, indem man die Farbe des bekleisterten Papiers mit einer bestimmten Farbenskala vergleicht. Je intensiver die Bläuung ist, um so ozonreicher ist die Luft. Man findet auf diese Weise, dass die Luft im Freien, auf Feldern und in Wäldern, reich an Ozon ist während in Städten, in Häusern und da, wo viele Menschen und Tiere zusammen sind, sich wenig oder kein Ozon findet. Es ist seines grossen oxydierenden Vermögens wegen als das wichtigste Desinfektions- und Reinigungsmittel der Luft von Zersetzungs- und Fäulnisprodukten zu bezeichnen und wird zum Bleichen von vergilbten Kupferstichen und Drucksachen verwendet.

Der Sauerstoff wurde 1774 fast gleichzeitig von Scheele und Priest-

ley entdeckt. Lavoisier erkannte 1775 seine Bedeutung für den Verbrennungsprozess. Das Ozon wurde 1840 von Schönbein in Basel entdeckt.

Verbindungen.

Der Sauerstoff verbindet sich mit Ausnahme des Fluors mit allen Grundstoffen. Geht eine solche Verbindung unter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich, so nennt man diesen Prozess der Vereinigung irgend eines Körpers mit Sauerstoff Verbrennung; im allgemeinen nennt man den Vorgang auch, mag er mit oder ohne wahrnehmbare Licht- und Wärmeentwicklung vor sich gehen, Oxydation und den mit Sauerstoff verbundenen Körper einen oxydierten Körper oder ein Oxyd. Verbindet sich ein Körper in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff, so nennt man diese Verbindungsverhältnisse Oxydationsstufen. In dem nachfolgenden Schema, in welchem man sich R durch das betreffende Element ersetzt denken muss, sind alle Oxyde nebst den ihnen entsprechenden Chloriden eingeordnet:

R_2O	RO	R_2O_3	RO_4	R_2O_5	RO_6	R_2O_7
RCl	RCl_2	RCl_3	RCl_4	RCl_5	(RCl_6)	(RCl_7)

Die in Klammer eingeschlossenen Chloride sind nicht bekannt.

Nach ihrem chemischen Verhalten teilt man die Oxyde in drei Klassen ein:

1) Saure Oxyde sind solche, welche mit Wasser verbunden Säuren (s. § 22, a) bilden und sich mit einer Base direkt unter Wasserbildung zu einem Salze vereinigen können.

2) Basische Oxyde sind solche, welche mit Wasser verbunden Basen (s. § 22, b) bilden und sich mit einer Säure direkt unter Wasserbildung zu einem Salze vereinigen können.

3) Indifferente Oxyde sind solche, welche sich weder mit Basen noch mit Säuren direkt unter Wasserbildung zu einem Salze vereinigen können. Solche Oxyde sind z. B. Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd, Manganperoxyd.

Die Oxyde werden nach einer der folgenden Methoden dargestellt:

a) Durch direkte Vereinigung oder Oxydation. So stellt man z. B. Zinkoxyd dar, indem man Zink an der Luft erhitzt:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Zinkoxyd.}}{ZnO}$$

Desgleichen oxydieren sich direkt beim Erhitzen im Sauerstoff oder an der Luft: Schwefel, Phosphor, Arsen, Kalium, Natrium, Magnesium, Blei, Quecksilber, Eisen u. s. f.

b) Durch Berührung mit sauerstoffreichen, den Sauerstoff leicht abgebenden (d. h. reduzierbaren) Körpern. Dieser Vorgang stellt die indirekte Oxydation dar. Solche Sauerstoff abgebende Körper sind Salpetersäure und salpetersaure Salze, chlorsaure Salze, übermangansaure Salze u. s. f. So erhält man z. B. das Oxyd des Zinns durch Behandeln desselben mit Salpetersäure, das Oxyd des Eisens, indem man dasselbe mit Salpeter (Kaliumnitrat) schmilzt:

$$2\,Fe + 2\,KNO_3 = Fe_2O_3 + K_2O + 2\,NO$$

Eisen, Kaliumnitrat, Eisenoxyd, Kaliumoxyd, Stickstoffoxyd.

c) Durch Fällung eines löslichen Salzes durch eine Alkalibasis; es bildet sich dann entweder, wie z. B. bei den Silbersalzen, ein Niederschlag von Oxyd, den man dann nur auf einem Filter gut auszuwaschen braucht, oder es fällt ein Hydroxyd aus, das man zu seiner Verwandlung in wasserfreies Oxyd waschen und glühen muss. Letzteres ist z. B. der Fall bei der Zersetzung eines Kupfersalzes durch eine Alkalibasis:

$$CuSO_4 + 2\,NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Kupfersulfat, Natriumhydroxyd, Kupferhydroxyd, Natriumsulfat,

4. Man kann ferner das Oxyd eines Metalles durch Glühen eines Karbonats, Nitrats oder Sulfats erhalten, z. B.

a) $$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Calciumkarbonat, Calciumoxyd, Kohlensäureanhydrid.

b) $$Cu(NO_3)_2 = CuO + 2\,NO + 3\,O$$

Kupfernitrat, Kupferoxyd, Stickstoffoxyd, Sauerstoff.

c) $$Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3\,SO_2 + 3\,O$$

Aluminiumsulfat, Aluminiumoxyd, Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff.

Bei einem hohen Wärmegrad verwandelt Wasserstoff die meisten Metalloxyde in Metalle. Man nennt diesen Prozess Reduktion oder Desoxydation der Oxyde. Kohle ist bei Rot- oder Weissglut ein noch mächtigeres Reduktionsmittel als Wasserstoff.

Sauerstoff und Wasserstoff.

Wasser, H_2O. Das Wasser entsteht bei der Verbrennung

des Wasserstoffs, sowie bei Entzündung eines Gemenges von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas). Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine durchsichtige Flüssigkeit ohne Geschmack, ohne Geruch und, ausgenommen in grossen Massen, auch ohne Farbe. Das natürliche Wasser zeigt alle Nüancen von Gelb, Braun oder Grün, herrührend von der Anwesenheit verschiedener verunreinigender Substanzen; aber die eigentliche Farbe des Wassers in grossen Massen ist ein reines schönes Blau.

Unter 0° C. abgekühlt, wird es fest, es gefriert, wird zu Eis, dehnt sich hierbei beträchtlich (um $^1/_{10}$) aus, woher es kommt, dass mit Wasser gefüllte Gefässe beim Gefrieren zerspringen. Eis hat ein V. G. von 0,92. Das Wasser macht eine Ausnahme von dem allgemein giltigen Gesetz, dass Wärme die Körper ausdehnt und Kälte sie zusammenzieht, weil es sich nur bis zu + 4° zusammenzieht und bei einer niedrigeren Temperatur immer mehr wieder ausdehnt. Am dichtesten ist das Wasser bei 4° Wärme; wird es über diese Temperatur erwärmt, so dehnt es sich allmählich aus, bis es bei 100° siedet, d. h. sich in Gas (Wasserdampf) verwandelt. Der Wasserdampf nimmt einen 1700 mal grösseren Raum ein als das flüssige Wasser. Das V. G. des Wasserdampfes = 9, oder auf Luft bezogen = 0,623.

Wasser ist ein sehr allgemeines Lösungsmittel für die verschiedensten festen Körper und eine grosse Anzahl von Gasen. Das auf der Erde vorkommende Wasser ist daher nie vollkommen rein, sondern enthält mehr oder weniger gasförmige Stoffe und andere fremde Substanzen aufgelöst. Regenwasser und Schnee im Freien aufgefangen, geben fast reines Wasser, auch das Flusswasser ist ziemlich rein. Das Brunnen- oder Quellwasser ist meistenteils durch aus dem Erdboden aufgelöste Stoffe verunreinigt. Es enthält Kohlensäureanhydrid, Calcium-, Magnesium- und Alkalisalze und organische Substanzen, welch letztere den Übergang des Wassers in Fäulnis bewirken. Es verdankt seinen erfrischenden Geschmack dem Kohlensäureanhydrid und den darin enthaltenen Salzen; völlig reines (durch Destillation gereinigtes) Wasser besitzt einen faden Geschmack. Das als Trinkwasser dienende Quellwasser soll farblos sein, eine Temperatur von 8 bis 10° C. haben, ausser Kohlensäureanhydrid 0,01 bis 0,03 Proz. feste Be-

standteile enthalten und frei von organischen Zersetzungsprodukten sein.

Wässer, welche mehr als 0,06 Proz. Calciumsalze enthalten, heissen hart, da in denselben Hülsenfrüchte (Erbsen, Bohnen) nicht weich gekocht werden können, die anderen weich. Hartes Wasser kann für viele häusliche und gewerbliche Verrichtungen, z. B. zum Waschen, zum Entfetten der Wolle, zum Speisen der Dampfkessel u. s. w. nicht benutzt werden.

Um die Härte eines Wassers kennen zu lernen, bedient man sich einer weingeistigen Seifenlösung. Dieses Verfahren beruht darauf, dass reines Wasser mit einer solchen Seifenlösung geschüttelt, klar bleibt und einen längere Zeit bleibenden Schaum bildet, während in hartem Wasser, durch die in diesem enthaltenen Salze die Seife zersetzt wird, ein flockiger Niederschlag (Kalkseife) entsteht und erst auf Zusatz einer grösseren Menge Seifenlösung die erwähnte Schaumbildung eintritt. Aus der Menge der verbrauchten Seifenlösung erfährt man alsdann die Menge der in einem Wasser enthaltenen seifezersetzenden Salze, oder, was dasselbe ist, seine Härte (Härtebestimmung).

Wässer, denen man wegen ihrer Temperatur oder gewisser in ihnen enthaltenen Stoffe wegen heilkräftige Wirkungen zuschreibt, nennt man Mineralwässer oder Mineralquellen (Sauerwässer oder Säuerlinge, Schwefelwässer, Bitterwässer etc.).

Wasser verbindet sich mit vielen Körpern in bestimmten Verhältnissen. Man nennt solches Wasser Krystallwasser oder Hydratwasser und bezeichnet 1 Molekül desselben häufig mit aq. (von aqua = Wasser). Salze von grossem Krystallwassergehalt haben die Eigenschaft einen Teil dieses Wassers an trockener Luft zu verlieren und zu einem weissen Pulver zu zerfallen. Man nennt dieses Zerfallen verwittern; es geschieht z. B. bei der krystallisierten Soda, $Na_2CO_3 . 10\,aq$.

Andere Körper ziehen Wasser aus der Luft an, werden feucht und zerfliessen zuletzt. Solche Körper nennt man hygroskopisch oder zerfliesslich, z. B. Calciumchlorid, Pottasche u. s. w.

Das Wasser dient als Lösungsmittel sehr vieler Körper. Der Wasserdampf hat zahlreiche Anwendungen gefunden, eine der wichtigsten ist die als bewegende Kraft (Motor).

Wasserstoffperoxyd oder oxydiertes Wasser, H_2O_2 oder $HO\,(OH)$, entsteht in allen Fällen, in welchen Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser ozonisiert wird. Man erhält die Verbindung, wenn man feinzerteiltes Bariumperoxyd mit Wasser zusammenbringt und in das Gemenge Kohlensäureanhydrid einleitet:

$$BaO_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2.$$

In reinem Zustande ist es eine farb- und geruchlose syrupdicke Flüssigkeit von schrumpfend bitterem Geschmacke. Es ist die sauerstoffreichste Verbindung (94 Proz.), oxydiert, ähnlich dem Ozon, die meisten Metalle, bleicht Farbstoffe, zerstört organische Gewebe, zerlegt dagegen nicht Kaliumjodid. Es ist ein sehr kräftiges Desinfektionsmittel.

Erkennung. Sauerstoff ist daran zu erkennen, dass ein glimmender Holzspahn in demselben wieder zum hellen Aufflammen kommt.

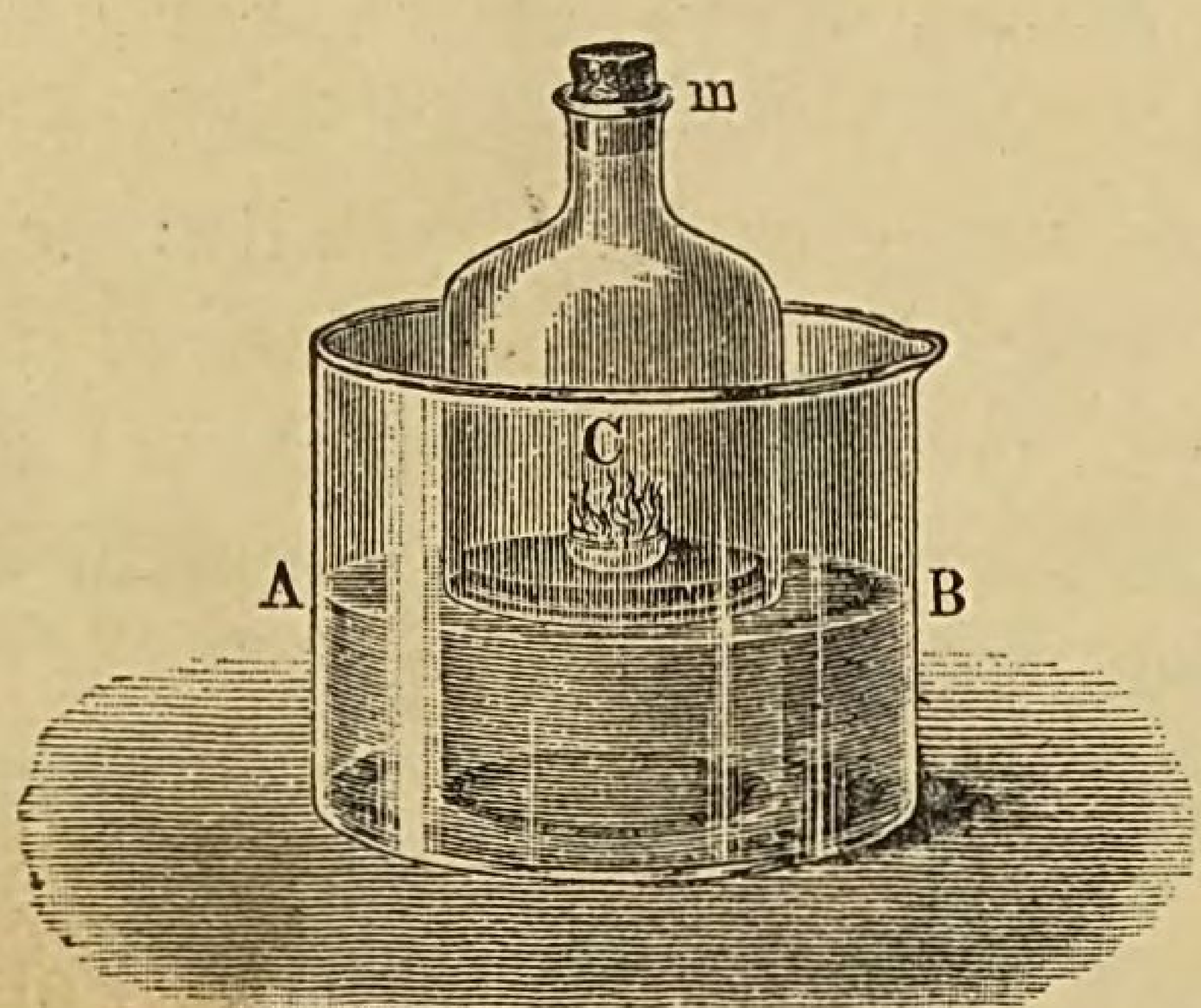
Stickstoff. Nitrogenium. $N^V = 14$ (14,01).

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich in freiem Zustande in der atmosphärischen Luft, chemisch gebunden in den Nitraten oder salpetersauren Salzen (daher der Name Nitrogenium von Nitrum: Salpeter und gennaein, erzeugen) und in dem Ammoniak, sowie in vielen Pflanzen- und Tierstoffen.

Darstellung. Man entzieht der atmosphärischen Luft den Sauerstoff mittelst Substanzen, die sich wegen ihrer Affinität zum Sauerstoff leicht mit demselben verbinden, z. B. durch Verbrennung von Phosphor in einem abgeschlossenen, mit Luft gefüllten Raume.

Auf dem Wasser der Glaswanne AB, Figur 6, lässt man eine Korkscheibe, auf welcher ein kleines Porzellanschälchen steht, schwimmen. Hierauf legt man in das Porzellanschälchen ein Stückchen Phosphor, entzündet dasselbe und stürzt die Glocke C darüber. Alsdann verschliesst man dieselbe sofort luftdicht durch den Kork m. Der Phosphor verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der abgesperrten atmosphärischen Luft, das gebildete Phosphorsäureanhydrid löst sich in dem vorhandenen Wasser, während Stickstoff in der Glocke zurückbleibt. Durch Entfernung des Sauerstoffes vermindert sich der Gasgehalt in der Glocke C um $^1/_5$ des Raumes und dringt dafür Wasser aus der Wanne in die Glocke hinein. Bevor man den Kork der Glocke C entfernt, um die Eigenschaften des Stickstoffs zu prüfen, füllt man in die Wanne soviel Wasser nach, dass die Wasserspiegel in A B und C gleich hoch stehen.

Figur 6.



Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas vom V. G. 14, das durch starken Druck bei gleichzeitiger Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden kann, welche bei — 214° zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt. Er ist nicht brennbar und

unterhält weder das Verbrennen, noch das Atmen. Lebende Wesen ersticken in demselben (daher der Name Stickstoff), weil der zum Leben nötige Sauerstoff fehlt, er wirkt jedoch nicht direkt schädlich oder giftig. Er bildet in der atmosphärischen Luft gewissermassen das Verdünnungsmittel des Sauerstoffs. Er ist sehr indifferent und vereinigt sich direkt nur mit Bor und Magnesium. Im Wasser ist er nur in geringer Menge löslich; sein Absorptionskoefficient bei 15° = 0,015.

Der Stickstoff wurde 1772 von Rutherford entdeckt, aber erst 1777 von Scheele und Lavoisier als Element erkannt.

Atmosphärische Luft.

Die Atmosphäre oder atmosphärische Luft, die unsern Planeten umgebende gasförmige Hülle, erscheint in geringen Mengen farblos, in dicken Schichten aber blau und ist geruch- und geschmacklos. Das V. G. der Luft wurde früher zu 1 angenommen; für H = 1 wird es zu 14,43. Ein Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,293 g; sie ist sonach 773 mal leichter als Wasser von 4°.

Die Luft ist ein Gemenge von 79 Volum- oder 77 Gewichtsteilen Stickstoffgas mit 21 Volum- oder 23 Gewichtsteilen Sauerstoffgas, etwas Wassergas, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak. Sieht man von den kleinen Mengen Ammoniak ab, so ist ihre durchschnittliche volumetrische Zusammensetzung 78,35 Proz. Stickstoff, 20,77 Proz. Sauerstoff, 0,84 Proz. Wassergas und 0,04 Proz. Kohlensäureanhydrid.

Das gegenseitige Verhältnis von Stickstoff und Sauerstoff hat man in freier Luft in allen Höhen, zu allen Jahres- und Tageszeiten, in allen Weltteilen so gut wie ganz unverändert gefunden. Ungeachtet des auffallend konstanten Verhältnisses von Stickstoff und Sauerstoff ist die Luft doch keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge dieser Körper, wofür insbesondere ihr Verhalten gegen Wasser spricht. Da Sauerstoff in Wasser leichter löslich ist als Stickstoff, so enthält die vom Wasser absorbierte Luft mehr Sauerstoff (30 Volum- oder 35 Gewichtsprozente) als die atmosphärische Luft, eine Thatsache, die für das Leben der Wassertiere von grösster Wichtigkeit ist. Wäre die Luft dagegen eine chemische Verbindung, so müsste sie mit unverändertem Verhältnis ihrer Bestandteile vom Wasser aufgenommen werden.

Der Wasserdampf und das Kohlensäureanhydrid finden sich in der Luft in veränderlichen Verhältnissen.

Der Wasserdampf ist der am meisten Schwankungen ausgesetzte Bestandteil der Luft. Im Sommer und in warmen

Gegenden ist der Wassergehalt grösser, im Winter und in nördlichen Gegenden kleiner. Gewöhnlich beträgt der in der Luft enthaltene Wasserdampf $\frac{6-8}{1000}$ Proz., das sind 50 bis 70 Proz. der Menge, welche zur vollständigen Sättigung erforderlich ist. Ist diese Menge grösser, so erscheint die Luft unangenehm feucht und schwül, wenn kleiner, unangenehm trocken.

Der Gehalt der Luft an Kohlensäureanhydrid ist nur geringen Schwankungen ($\frac{3-4}{10000}$) unterworfen. Die Quelle desselben für die Luft sind die Verbrennungsprozesse und die Atmungsvorgänge von Menschen und Tieren.

Das Ammoniak ist in Verbindung mit Säuren (als Ammoniumkarbonat, -Nitrit, -Nitrat) in geringer Menge ($\frac{1-40}{1000000}$) in der Luft enthalten.

Ausser den genannten Stoffen finden sich in der Luft auch kleine Mengen von Ozon; ferner eine Menge fester Teilchen in Form eines feinen Staubes, darunter organisirte Körper, wie niedere, meist mikroskopische Organismen, welche man bei epidemischen Krankheiten als Ursache der Verbreitung derselben betrachtet.

Die Unveränderlichkeit ihrer Zusammensetzung verdankt die Luft dem Umstande, dass die Einflüsse, welche ihre Zusammensetzung zu verändern streben, entgegengesetzter Natur sind, und da sie gleichzeitig stattfinden, sich gegenseitig aufheben. Letzteres gilt insbesondere von dem Lebensprozess der Pflanzen und Tiere. Durch den Lebensprozess der Tiere, welcher ein Oxydationsprozess ist, werden der Luft fortwährend grosse Mengen Sauerstoff entzogen und dafür Kohlensäureanhydrid zugeführt. Die Pflanzen dagegen, deren Lebensprozess im wesentlichen ein Reduktionsprozess ist, nehmen aus der Luft Kohlensäureanhydrid auf, zersetzen dasselbe unter Mitwirkung des Lichtes in Kohlenstoff, welchen sie zum Aufbau ihrer Organe verwenden, und Sauerstoff, welchen sie ausatmen. Das Leben der Pflanzen und Tiere ergänzt und bedingt sich darnach gegenseitig, denn ohne Pflanzen würde mit der Zeit durch das Leben der Tiere aller Sauerstoff der Luft aufgezehrt sein und somit die Tierwelt untergehen, wie ohne Tierwelt die Pflanzen mit der Zeit alles Kohlensäureanhydrid verbraucht haben würden und untergehen müssten.

Bei dem Prozess, welcher dargestellt wird durch die Gleichung $C + 2O = CO_2$, bildet sich Wärme (Energie der Bewegung). Umgekehrt wird bei dem durch die Gleichung $CO_2 = C + 2O$ bezeichneten Prozess eine gleiche Wärmemenge gebunden, d. h. die Energie der Bewegung in die Energie der Lage (Spannkraft des Kohlenstoffes) verwandelt. Diese gebundene Wärme stammt von der Sonne, denn nur im Sonnenlichte, also bei Tage vermögen die Pflanzen oder vielmehr die grünen Pflanzenteile, Kohlensäureanhydrid aufzunehmen. Hiernach kann man also sagen, dass alle Wärme, die wir durch Verbrennen von Pflanzen oder Pflanzenteilen erzeugen, aus Sonnenwärme besteht, welche von den Pflanzen gesammelt worden ist.

Ein ähnlicher Kreislauf der Arbeit und des Stoffes wie beim Kohlensäureanhydrid findet auch bei dem Wasser und Ammoniak statt. Diese bei-

den Bestandteile der Luft liefern den Pflanzen den Wasserstoff und den Stickstoff. Da nur die Pflanzen, nicht die Tiere, höhere Verbindungen aus niedrigeren erzeugen können, so muss der in dem Tierkörper enthaltene Wasserstoff einmal Bestandteil eines Wasser- oder Ammoniakmoleküls und der Stickstoff Bestandteil eines Ammoniakmoleküls gewesen sein. Wie aber Wasserstoff uud Stickstoff in die Pflanzen -und Tierkörper in Gestalt von Wasser und Ammoniak gelangen, so kehren sie auch wieder bei der Verwesung genannter Körper als Wasser und Ammoniak in die Atmosphäre zurück.

Verbindungen.

a. Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak, H_3N. Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich nur im Entstehungszustande miteinander zu Ammoniak. Dasselbe bildet sich, wenn stickstoffhaltige, organische Substanzen in Zersetzung übergehen, durch Verfaulen, oder beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen (trockene Destillation). Gegenwärtig gewinnt man alles Ammoniak aus dem bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (zur Leuchtgasbereitung) entstehenden, sogenannten Gaswasser.

Man stellt das Ammoniak durch die Einwirkung von Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk) auf ein Ammoniumsalz, gewöhnlich Salmiak (Ammoniumchlorid) dar. Indem der Kalk auf das Ammoniumchlorid einwirkt, bildet sich aus dem Chlor des Ammoniumchlorids und dem Calcium des Calciumhydroxyds Calciumchlorid, während Ammoniak und Wasser entweichen.

$2H_4NCl$	+	$Ca(OH)_2$	=	$CaCl_2$	+	$2H_2O$	+	$2H_3N$.
Ammonium-chlorid,		Calsium-hydroxyd,		Calcium-chlorid,		Wasser,		Ammoniak.

Das Ammoniak ist ein farbloses, eigentümlich stechend riechendes Gas, das leicht in flüssigen wie festen Zustand übergeführt werden kann. Sein V. G. = 8,5. An der Luft ist es nicht brennbar, aber in Sauerstoff lässt es sich entzünden. Es unterhält nicht die Verbrennung und ist nicht atembar, sondern greift die Atmungsorgane an; nur in sehr verdünntem Zustande kann es ohne Nachteil eingeatmet werden.

In Wasser ist es ausserordentlich löslich; 1 Vol. Wasser von 15° absorbiert 730 Vol., d. i. die Hälfte seines Gewichtes Ammoniakgas. Der Akt der Absorption ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung, bedeutender Vergrösserung des räumlichen Umfangs und Verminderung des V. G. verbunden. Diese Lö-

sung ist unter dem Namen Ammoniakflüssigkeit, Ätzammoniak oder Salmiakgeist bekannt und bildet eine farblose Flüssigkeit, welche stark nach Ammoniak riecht und alle Eigenschaften des Gases besitzt. Ihr V. G. steht im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Konzentration und schwankt zwischen 0,850 und 1,000.

Ammoniakflüssigkeit hat Eigenschaften, wie sie für die Basen charakteristisch sind: sie hat laugenhaften Geschmack, färbt rotes Lackmuspapier blau und vereinigt sich mit Säuren zu Verbindungen, welche mit den Alkalisalzen die grösste Ähnlichkeit haben. Man betrachtet sie deshalb als Lösung des Hydroxydes des sogenannten Ammoniums = NH_4, einer Verbindung, die zwar in freiem Zustande noch nicht dargestellt werden konnte, von welcher man aber Verbindungen kennt.

Das Ammoniak wird zur Neutralisation und Fällung von Salzen, zur Vertilgung von Säureflecken, zum Reinigen von Kleidungsstücken, die durch Fett und Schweiss verunreinigt sind, zur Erzeugung von Eis (Carrésche Eismaschine) angewendet.

b. Stickstoff und Sauerstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff in fünf Verhältnissen:

N_2O	Stickstoffoxydul oder Untersalpetrigsäureanhydrid;	HNO	Untersalpetrige Säure;
NO	Stickstoffoxyd;		———
N_2O_3	Salpetrigsäureanhydrid;	HNO_2	Salpetrige Säure;
NO_2	Stickstoffperoxyd;		———
N_2O_5	Salpetersäureanhydrid;	HNO_3	Salpetersäure.

Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 und **Salpetersäure**, HNO_3. Salpetersäureanhydrid erhält man durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Salpetersäure

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$$

als einen farblosen, festen Körper, der sich ungemein leicht zersetzt.

Salpetersäure erhält man durch Einwirkung von 1 Molekül Schwefelsäure auf 1 Molekül Natriumnitrat. Die Reaktion tritt schon bei mässiger Temperatur ein; es bildet sich saures

Natriumsulfat, welches in der Retorte zurückbleibt, während Salpetersäure überdestilliert:

$NaNO_3$	+	H_2SO_4	=	$NaHSO_4$	+	HNO_3.
Natriunitrat,		Schwefelsäure,		Saures Natriumsulfat,		Salpetersäure.

Wenn man 2 Moleküle Natriumnitrat und 1 Molekül Schwefelsäure mit einander destilliert, so erfolgt die vollständige Zersetzung erst bei so hoher Temperatur, dass dabei ein grosser Teil der Salpetersäure in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffperoxyd zerfällt, welches letztere sich mit der Salpetersäure mengt und die rote rauchende Salpetersäure bildet.

$2HNO_3$	=	H_2O	+	$2NO_2$	+	O
Salpetersäure,		Wasser,		Stickstoffperoxyd,		Sauerstoff.

Die Salpetersäure ist eine farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende und sehr sauer schmeckende Flüssigkeit, welche das V. G. 1,5 besitzt und bei 86° siedet. Wie durch Wärme (siehe oben) wird sie auch durch Licht zersetzt, weshalb sie häufig gelb gefärbt ist. Sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wodurch ihr Siedepunkt erhöht wird; wenn die Mischung bei 120° siedet, so ist sie $2HNO_3 + 3aq.$ und besitzt ein V. G. von 1,4. Dieses Hydrat, die gewöhnliche Salpetersäure des Handels, ist viel beständiger als die normale Salpetersäure, und zersetzt sich nicht unter dem Einfluss des Lichtes. Verdünnte Salpetersäure vom V. G. = 1,2 oder 32 Proz. Gehalt führt den Namen Scheidewasser, weil sie Silber und Kupfer, nicht aber Gold löst, dieses also von jenen scheidet.

Salpetersäure ist besonders beim Erwärmen ein ausserordentlich starkes Oxydationsmittel und wirkt mit grösserer oder geringerer Heftigkeit, Chlor, Stickstoff und einige Metalle z. B. Gold, Platin ausgenommen, auf alle Elemente ein. Hierbei werden die Nichtmetalle und von den Metallen Antimon und Zinn in Säuren, die übrigen Metalle in salpetersaure Salze oder Nitrate übergeführt. Die Salpetersäure selbst wird reduziert, und es entwickelt sich je nach der Natur des Körpers und je nach den Verhältnissen, unter welchen die Oxydation erfolgt, Stickstoffperoxyd, Stickstoffoxyd oder Stickstoff. Auch organische Körper werden durch Salpetersäure oxydiert und somit zersetzt.

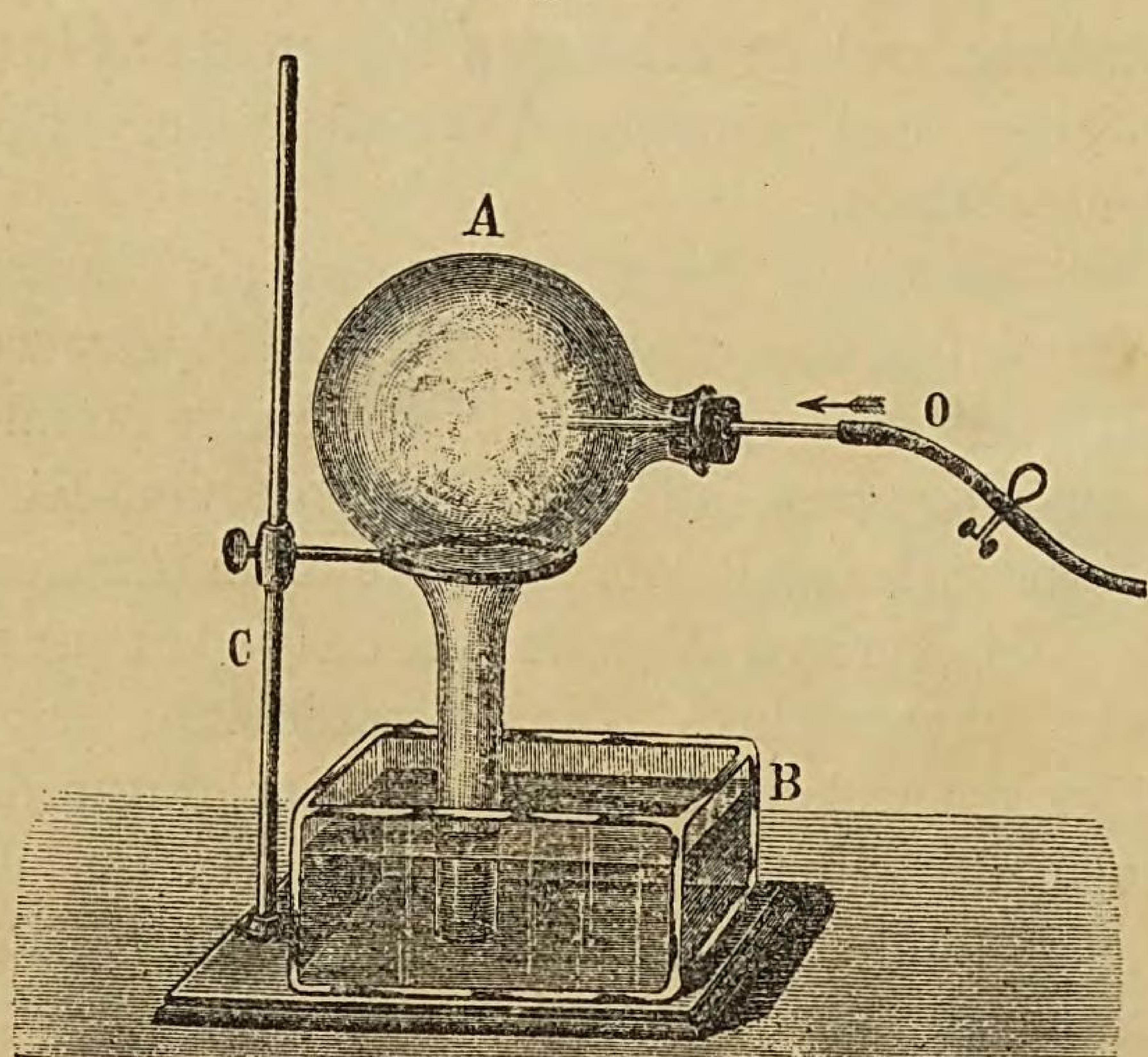
Die Salpetersäure dient zum Auflösen von Metallen, zum Färben, Ätzen und Oxydieren vieler Substanzen, sowie zur Fabrikation der Schwefelsäure u. s. w. Die rote, rauchende Salpetersäure wirkt noch stärker oxydierend als reine Salpetersäure.

Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure), NO_2, entsteht bei der Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme oder Licht, ferner beim Vermischen von Stickoxydgas mit einem Überschusse von Sauerstoff oder Luft. Man erhält es durch vorsichtiges Erhitzen der roten, rauchenden Salpetersäure. Es bildet gelbrote Dämpfe, die beim Abkühlen sich zu einer rotgelben Flüssigkeit verdichten, welche bei 20° siedet, bei — 9° völlig farblos wird und bei — 20° zu farblosen Krystallen erstarrt. Das V. G. des Dampfes ist 23. Die Dämpfe des Stickstoffperoxydes können nicht eingeatmet werden; sie haben einen stechenden Geruch, sauern Geschmack, röten Lackmus und färben die Haut intensiv gelb. Die saure Reaktion ist jedoch der Verbindung selbst nicht zuzuschreiben, sondern sie ist das Resultat ihrer Zersetzung durch das in der Luft enthaltene Wasser. Stickstoffperoxyd zersetzt sich in Berührung mit Wasser in Stickstoffoxyd und Salpetersäure:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$$

Man leite in den Glasballon Figur 7, A so lange Stickstoffoxydgas bis das Wasser aus demselben verdrängt, bezw. derselbe mit Stickstoffoxydgas gefüllt ist. Alsdann verbinde man das an der Glasröhre des Ballons befestigte Kautschukrohr O mit einem Gasometer, welcher Sauerstoff enthält. Lässt man durch Öffnen des Quetschhahns einen Augenblick lang einen kräftigen Sauerstoffstrom eintreten, so bilden sich sofort gelbrote Dämpfe, welche vom Wasser bald absorbiert und in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzt werden. Hierdurch entsteht ein luftverdünnter Raum, und das Wasser steigt

Figur 7.



in den Glaskolben sprudelnd in die Höhe. Man kann den Vorgang so oft wiederholen, bis schliesslich alles Stickstoffoxyd in Salpetersäure übergeführt, d. h. der Glasballon A vollkommen mit Wasser angefüllt ist.

Die Ursache, dass Stickstoffperoxyd verschiedene Farben annehmen kann, liegt darin, dass die Moleküle, welche bei niedriger Temperatur N_2O_4 sind, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise und um so reichlicher, je höher die Temperatur ist, bei 150° vollständig in zwei Moleküle NO_2 spalten. Die gelbrote Farbe ist nur dem Körper NO_2 eigentümlich. Eine solche partielle Spaltung der Moleküle durch Wärme, welche für jede bestimmte Temperatur und jeden Druck ein bestimmtes Maximum hat, nennt man Dissociation.

Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, und **salpetrige Saure**, HNO_2. Salpetrigsäureanhydrid bildet sich beim Vermischen von 4 Volumen trockenem Stickoxydgas mit 1 Volum trocknem Sauerstoffgas, oder beim Einwirken von Stärkemehl auf Salpetersäure. Es bildet ein dunkelrotes Gas, das bei starker Abkühlung sich in eine dunkelblaue Flüssigkeit verwandelt, die mit wenig Wasser salpetrige Säure ($N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$), mit viel Wasser Salpetersäure und Stickstoffoxyd ($3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO$) bildet. Die salpetrigsauren Salze oder Nitrite sind beständiger.

Stickstoffoxyd, NO, stellt man dar durch Einwirkung von Kupferspänen auf Salpetersäure.

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Der Prozess vollzieht sich in zwei Phasen. Es tritt zunächst das Kupfer an die Stelle des Wasserstoffs der Salpetersäure, der Wasserstoff wird aber nicht frei, weil er im status nascendi reduzierend auf einen andern Teil der Salpetersäure einwirkt:

$$3Cu + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 6H$$

$$6H + 2HNO_3 = 4H_2O + 2NO.$$

Das Stickstoffoxyd ist ein farbloses, sehr schwer kondensierbares Gas, dessen V. G. = 15 ist. In Berührung mit Luft oder Sauerstoff verwandelt es sich sogleich in gelbrote Dämpfe von Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstoffperoxyd; es zeigt dadurch die geringsten Spuren von Sauerstoff an. Im Wasser ist es wenig löslich.

Stickstoffoxydul, N_2O und **untersalpetrige Säure**, HNO. Stickstoffoxydul oder Untersalpetrigsäureanhydrid erhält man durch Erhitzen von Ammoniumnitrat.

$$(NH_4)NO_3 = 2H_2O + N_2O.$$

Das Stickstoffoxydul ist ein farbloses, leicht kondensierbares Gas von angenehmem Geruch und schwach süsslichem Geschmack. Sein V. G. ist = 22. In Wasser ist es ziemlich löslich. Verbrennungserscheinungen erfolgen in diesem Gase fast ebenso lebhaft als im Sauerstoff. Bei 4 bis 5 Minuten langem Einatmen wirkt es stark berauschend, indem es häufig zugleich unwillkürliche Muskelbewegungen und heftiges Lachen hervorruft, weshalb es auch Lustgas oder Lachgas genannt wird. In grösserer Menge eingeatmet, wirkt es schädlich. Es wird als Betäubungsmittel bei chirurgischen Operationen und im flüssigen Zustand mit Schwefelkohlenstoff gemengt zur Erzeugung hoher Kältegrade (—140°) angewendet.

Untersalpetrige Säure ist im freien Zustande nicht bekannt. Durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Kaliumnitrat und Zusatz von Silbernitrat erhält man einen gelben Niederschlag von Silberhyponitrit Ag N O, durch dessen Zersetzung mittelst Salzsäure man die untersalpetrige Säure in Lösung erhält.

Erkennung. Ammonium-Verbindungen. Sie geben alle, wenn man sie mit Kalium-, Natrium- oder Calciumhydroxyd erhitzt, Ammoniak, welches man an seinem Geruch, sowie daran erkennt, dass ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab, über die Flüssigkeit gehalten, weisse Nebel erzeugt, welche sich senken. Mit Platinchlorid geben sie einen krystallinisch gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Dieses unterscheidet sich von dem ihm ähnlichen Kaliumplatinchlorid dadurch, dass es sich beim Erhitzen unter Entwicklung weisser Nebel zersetzt, wobei nur metallisches Platin hinterbleibt.

Salpetersäure und Nitrate. Salpetersäure und die zuvor mit Schwefelsäure versetzten Nitrate erkennt man daran, dass sie, mit Kupfer zusammengebracht, rote Dämpfe entwickeln. Versetzt man Salpetersäure oder die Lösung eines Nitrats mit einigen Tropfen Schwefelsäure und so viel Indigolösung, dass die Flüssigkeit hellblau gefärbt erscheint und erhitzt, so verschwindet die blaue Farbe und macht einer gelben Platz. Auf Kohle erhitzt, verpuffen die Nitrate.

§ 13. **Gesetzmässigkeiten bei chemischen Vorgängen.** Die Erfahrung hat folgende Gesetze kennen gelehrt:

I. Gesetz der Erhaltung der Quantität der Materie. Bei genauer Untersuchung aller bekannten chemischen Vorgänge hat sich herausgestellt, dass ein Verlust von Materie nie stattfindet, dass dieselbe ebenso unzerstörbar wie unerschaffbar ist; dass bei chemischen Erscheinungen nur eine Veränderung der Zustände der Materie, nie aber eine Vernichtung derselben eintritt. Bei allen chemischen Vorgängen bleibt das Gewicht der Körper, welche aufeinander wirken, stets dasselbe. Das Gewicht einer Verbindung ist gleich

den Summe der Gewichte ihrer Bestandteile und die Summe der Gewichte der Zersetzungsprodukte einer Verbindung ist gleich dem Gewichte der Verbindung.

Nimmt man bei den obenerwähnten Versuchen die Wage zu hilfe, so kann man nachweisen, dass das Schwefeleisen ebenso schwer ist, wie das verwendete Eisen und der verwendete Schwefel zusammen, dass das Quecksilber und der Sauerstoff ebensoviel wiegen, wie das angewendete Quecksilberoxyd, und dass das Schwefeleisen und das Quecksilber zusammen genau so viel wiegen, wie der angewendete Zinnober und das angewendete Eisen.

II. Gesetz der bestimmten Gewichtsverbindungsverhältnisse. Jedwede chemische Vereinigung erfolgt nach bestimmten, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen (Verbindungsgewichten) der Elemente. Dieses Gesetz ersieht man daraus, dass, wenn zwei (oder mehrere) Elemente miteinander vollständig zu einer bestimmten chemischen Verbindung vereinigt werden sollen, sie in einem bestimmten Gewichtsverhältnis zusammengebracht werden müssen, indem dasjenige, was man von dem einen oder von dem anderen mehr angewendet, als diesem entspricht, unverändert zurückbleibt.

Wenn sich z. B. Wasserstoff mit Chlor vereinigt, so vereinigt sich stets 1 Tl. Wasserstoff mit 35,5 Tln. Chlor zu 36,5 Tln. Chlorwasserstoff. Nimmt man auf 1 Tl. z. B. 1 g Wasserstoff mehr wie 35,5 g Chlor oder umgekehrt auf 35,5 g Chlor mehr wie 1 g Wasserstoff, so erhält man dennoch nicht mehr wie 36,5 g Chlorwasserstoff; der Überschuss, ob des einen, ob des anderen Elements beteiligt sich unter keinen Verhältnissen an der Verbindung. Die beiden Körper Wasserstoff und Chlor vereinigen sich also in einem ganz bestimmten Gewichtsverhältnis, in dem von 1 : 35,5 oder in ganzen Zahlen ausgedrückt 2 : 71 oder 4 : 142 zu Chlorwasserstoff.

Während ein Teil der Elemente, wie Wasserstoff und Chlor, sich nur in einem einzigen, durch die Verbindungsgewichte ausgedrückten Verhältnisse miteinander vereinigen (Gesetz der bestimmten Proportionen), geschieht bei anderen die Vereinigung in zwei, drei, vier, selbst fünf Verhältnissen, aber die verschiedenen Verbindungen sind stets bestimmt verschiedene Körper. In diesem Falle stehen die mit gleichen Gewichtsmengen des einen Elementes sich verbindenden Mengen des anderen unter sich in sehr einfachen Zahlenverhältnissen (Gesetz der vielfachen oder multiplen Proportionen).

Es verbinden sich:

200 Tle. Quecksilber mit 35,5 Tln. Chlor zu Quecksilberchlorür,
200 „ „ „ 71 „ „ „ Quecksilberchlorid.

Die beiden Chlormengen, welche sich mit derselben Menge Quecksilber verbinden, stehen demnach in dem einfachen Verhältnis von 1 : 2.

Es vereinigen sich:

28 Tle.	Stickstoff	mit	16 Tln.	Sauerstoff	zu	Stickstoffoxydul,
28 „	„	„	32 „	„	„	Stickstoffoxyd,
28 „	„	„	48 „	„	„	Salpetrigsäureanhydrid,
28 „	„	„	64 „	„	„	Stickstoffperoxyd,
28 „	„	„	80 „	„	„	Salpetersäureanhydrid,

Hier verhalten sich die Sauerstoffmengen, welche mit ein und derselben Menge Stickstoff verbunden sind, wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Wie man aus diesen Beispielen ersieht, stehen die Zahlen, welche die Gewichtsmengen der miteinader in Verbindung getretenen Elemente ausdrücken, in einem sehr einfachen Verhältnisse (Proportion) zu einander, und die grösseren betragen immer ein Mehrfaches (Multiples) von dem einfachsten Gewichtsverhältnisse, dem Verbindungsgewichte des betreffenden Elementes.

Wie das Chlor sich nur in einem ganz bestimmten Verhältnisse mit dem Wasserstoff, in zwei bestimmten Verhältnissen mit dem Quecksilber vereinigt, so vereinigt es sich auch nur in ganz bestimmten Verhältnissen mit jedem der übrigen Elemente, mit denen es Verbindungen eingehen kann. Dasselbe gilt auch für alle anderen Elemente. Jedem derselben kommt eine bestimmte Zahl zu, seine Verhältniszahl, welche den kleinsten Massenbetrag ausdrückt, welcher von dem Element in irgend eine Verbindung tritt. Diese Verhältniszahlen stellen die Verbindungsgewichte der Elemente dar. Geht man bei Begründung der Ursache der bestimmten Gewichtsverbindungsverhältnisse von der weiter unten entwickelten Atomtheorie aus, so nennt man diese Verbindungsgewichte Atomgewichte.

III. Gesetz der bestimmten Volumgewichtsverhältnisse. Wenn sich zwei (oder auch mehrere) gasförmige Körper miteinander verbinden, so geschieht dieses nicht nur nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach bestimmten Raum- oder Volumverhältnissen. Es herrscht hiebei das Gesetz: Gasförmige Körper verbinden sich miteinander nach gleichen Volumen oder doch nach einfachen Volumverhältnissen, und wenn die entstandene Verbindung wiederum gasförmig ist, ist ihr Volumen entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandteile, oder es ist in einem einfachen Verhältnisse verkleinert.

Es vereinigen sich z. B. 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff, 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wassergas und 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff zu 2 Vol. Ammoniak. Drücken wir die gleichen Volumina Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff durch gleich grosse Quadrate, in welche wir die Symbole schreiben, und

die zwei Volumina der gebildeten Verbindungen durch zwei Quadrate mit Formel (vgl. § 16) aus, so erhalten wir folgendes Schema:

| H | + | Cl | = | H Cl |

1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlor geben 2 Vol. Chlorwasserstoff;

| H | | | | |
| H | + | O | = | H_2 O |

2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff geben 2 Vol. Wasser;

H				
H	+	N	=	H_3 N
H				

3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff geben 2 Vol. Ammoniak.

Es verbindet sich also 1 Vol. eines Gases mit 1, 2, 3 Vol. eines anderen. Das Verhältnis des Volums der fertigen Verbindung zu dem Volum der unverbundenen Elementargase fällt von $^2/_2$ bei dem Chlorwasserstoff (Verbindung ohne Verdichtung), durch $^2/_3$ bei dem Wasser (Verdichtung auf $^2/_3$), auf $^2/_4$ bei dem Ammoniak (Verdichtung auf $^1/_2$).

In den angeführten Verbindungen, wie überhaupt in jeder chemischen Verbindung, werden die Volume, die in die Konstitution einer flüchtigen Verbindung eintreten, alle auf 2 Volumina kondensiert, wie gross auch die Zahl dieser Volume sein mag.

§ 14. **Theorie der Atome und Moleküle; Atom- und Molekulargewichte und Beziehung derselben zu den Gasvolumgewichten.** Alle Körper lassen sich durch geeignete Mittel in immer kleinere Teile teilen. Von einem Stück Eisen z. B. können wir zunächst durch Hammerschläge grössere oder kleinere Stücke abtrennen; durch eine Feile lassen sich von diesen wiederum kleine Partikelchen abtrennen, und wenn wir eine recht feine Feile nehmen, so bekommen wir auf diese Weise wirklich sehr fein verteiltes Eisen. Man sieht also, dass die Teilbarkeit desto weiter sich erstreckt, je vollkommenere Instrumente man anzuwenden vermag. Immerhin aber lassen sich die mit Instrumenten her-

gestellten Teilchen eines Körpers, wie z. B. die Teilchen der Eisenfeile, mit freiem oder bewaffnetem Auge noch erkennen. In einer chemischen Verbindung aber, z. B. in dem Schwefeleisen, lassen sich die einzelnen Bestandteile, wie wir bereits hervorgehoben haben, nicht mehr erkennen. Das Eisen und der Schwefel müssen sich demnach in äusserst kleine Teilchen zerteilt und als solche miteinander verbunden haben.

Wir dürfen somit annehmen, dass die Körper durch chemische Einwirkungen noch in weit kleinere Teile verteilt werden können, als wir dies mit den vollkommensten Instrumenten zu thun vermögen. Die merkwürdige und feststehende Thatsache der bestimmten Gewichtsverbindungsverhältnisse der Elemente führt jedoch zu dem Schlusse, dass auch durch chemische Einwirkung die Teilbarkeit nicht bis in das Unendliche fortgehen, dass dieselbe vielmehr über eine gewisse Grenze hinaus nicht weiter fortgesetzt werden kann.

Man nimmt deshalb an, dass die Teilbarkeit der Körper wie die Zerlegbarkeit derselben eine Grenze hat, und d a s s d i e E l e m e n t e a u s k l e i n s t e n, n i c h t w e i t e r t e i l b a r e n u n d z e r l e g b a r e n T e i l c h e n b e s t e h e n, w e l c h e e i n e b e s t i m m t e G r ö s s e u n d e i n b e s t i m m t e s G e w i c h t b e s i t z e n. Man nennt diese kleinsten Teilchen Atome[1]) (ein Unteilbares, von atomos, - unzerschneidbar). Es ist klar, dass es so viele verschiedene Arten von Atomen gibt als Elemente existieren, und dass diese Atome sich untereinander durch irgend welche Eigenschaften unterscheiden müssen.

Zusammengesetzte Körper können nicht Aggregate von Atomen sein, denn selbst das kleinste Teilchen einer Verbindung, wenn es auch mechanisch nicht weiter teilbar ist, lässt sich doch auf chemischem Wege noch in seine Elementarbestandteile zerlegen. Das denkbar kleinste Teilchen von Schwefeleisen muss immer noch in Eisen und Schwefel zerlegbar sein. Für

1) Bei Annahme von Atomen findet das Gesetz der bestimmten Gewichtsverbindungsverhältnisse der Elemente eine einfache Erklärung, denn es ist klar, dass, wenn ein Atom Wasserstoff ein bestimmtes Gewicht, z. B. ein Gewicht = 1, ein Atom Chlor ein Gewicht = 35,5 besitzt, diese beiden Elemente sich nur in dem Gewichtsverhältnisse 1 : 35,5 miteinander verbinden können und dass, wenn ein Atom Sauerstoff ein Gewicht = 16 besitzt, bei jeder höheren Verbindungsstufe des Stickstoffs mit dem Sauerstoff die Gewichtsmenge des letzteren sich sprungweise um die Zahl 16 oder ein Mehrfaches erhöhen muss; es beruht dies auf der Unteilbarkeit und Unzerlegbarkeit der Atome.

derartige kleinste Teilchen, welche zwar im physikalischen, nicht aber im chemischen Sinne unteilbar sind, hat man den Namen Moleküle (Massenteilchen, von molekula, diminutiv von moles, die Masse) eingeführt.

Die Moleküle existieren frei, die Atome dagegen nicht. Wenn Atome aus Verbindungen ausgeschieden werden, so bleiben sie in der Regel nur auf unmessbar kurze Zeit frei; finden sie ungleichartige Atome vorhanden, mit denen sie sich verbinden können, so vereinigen sie sich mit denselben zu Molekülen von Verbindungen. Sind keine ungleichartigen Atome vorhanden, mit denen sie sich verbinden können, so treten sie mit gleichartigen Atomen zu Molekülen von Elementen zusammen. Man spricht daher von Wasserstoff-, Chlor-, Sauerstoff-, Schwefel-, Eisen-Atomen und von Wasserstoff-, Chlor-, Sauerstoff-, Schwefel-, Chlorwasserstoff-, Wasser-, Schwefeleisen-Molekülen.

Die Moleküle, so nimmt man ferner an, liegen nicht dicht nebeneinander, sondern sind durch Zwischenräume getrennt, die bei den Gasen so gross sind im Verhältnis zu der Grösse der Moleküle selbst, dass die Grösse der letzteren gegen den sie trennenden Raum verschwindet.

Aus dem Gesagten folgt: Ein Atom ist die kleinste Menge eines Elementes, welche in eine chemische Verbindung eintreten kann. Ein Molekül ist die kleinste Menge eines Körpers, Element oder Verbindung, welche im freien Zustand auftritt und an chemischen Vorgängen teil nimmt.

Das Gewicht eines einzelnen Atoms oder Moleküls eines Körpers nach absoluten Gewichtseinheiten (Grammen z. B.) anzugeben, ist unmöglich. Ein einzelnes Atom oder Molekül ist nicht darstellbar, nicht wahrnehmbar; was unsere Sinne wahrnehmen können, sind immer Aggregate vieler zu Molekülen vereinigter Atome. Aber in einer solchen Ansammlung von Atomen und Molekülen kann man auf das Verhältnis der Gewichte der einzelnen Atome oder Moleküle schliessen, wenn Annahmen zu grunde liegen, nach welchem Zahlenverhältnis dieselben in einem bestimmten Volumen vorhanden sind.

Vor allem ist es nötig, eine Substanz als Ausgangspunkt des Vergleichs, als Einheit anzunehmen und alle Substanzen in bezug auf Atomgrösse und Molekulargrösse mit dieser einen

Substanz zu vergleichen. Als solche Einheit hat man nun aus mehrfachen Gründen wie bei der Bestimmung der Volumgewichte der Gase den Wasserstoff gewählt.

H (Zeichen für Wasserstoff) = 1 At. = 1 Vol.- = 1 Gew.-Tl.

Atomgewicht (A. G.) *ist also diejenige Zahl, welche angibt, wie viel mal schwerer ein Atom eines Elementes ist, als ein Atom Wasserstoff, und Molekulargewicht* (M. G.) *diejenige Zahl, welche angibt, wie viel mal schwerer ein Molekül eines Elementes oder einer Verbindung ist, als ein Atom Wasserstoff.*

Bestimmung der Molekulargewichte. Im gasförmigen Zustande haben alle, sowohl die einfachen als die zusammengesetzten Körper, denselben Ausdehnungskoefficienten, d. h. sie vermehren bei gleicher Temperaturerhöhung ihr Volum um ein Gleiches, auch nimmt dasselbe unter sonst gleichen Verhältnissen, mit gleicher Druckzunahme um ein Gleiches ab. Alle Gase besitzen demnach gleiche Elastizität. Es hat dies zu der Annahme geführt, *dass alle Gase in gleich grossem Raume bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten* (*Avogadrosches Gesetz*, 1811).

Angenommen, die Anzahl der Moleküle Wasserstoff in einem gegebenen Raume, z. B. in einem Doppelliter wäre 1000, so müsste auch ein Doppelliter Chlor 1000 Moleküle enthalten, ebenso ein Doppelliter Sauerstoff, Stickstoff, Chlorwasserstoff, Wassergas, Amoniakgas etc., wenn alle sich genau unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur befinden. Ein Doppelliter Chlor wiegt nun 35,5 mal so viel als ein Doppelliter Wasserstoff, folglich wiegt $^1/_{1000}$ Doppelliter Chlor, d. h. nach unserer Annahme ein Molekül, 35,5 mal so viel als $^1/_{1000}$ Doppelliter Wasserstoff, d. h. als ein Molekül Wasserstoff. Hieraus folgt allgemein: *Die Gewichte der Moleküle, die Molekulargewichte, verhalten sich wie die Gewichte gleicher Volumen der gasförmigen Stoffe bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.* Das Molekulargewicht würde demnach gleich sein dem Gasvolumgewichte, wenn wir das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 1 setzen. Aus folgender Betrachtung ergibt sich aber, dass wir das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 2 setzen müssen.

Lassen wir ein Doppelliter Wasserstoff (H) und ein Doppelliter Chlor (Cl) sich zu Chlorwasserstoff (HCl) vereinigen, so erhalten wir zwei Doppelliter HCl:

H H	+	Cl Cl	=	H Cl	+	H Cl
2 Liter (1000 Mol.)		2 Liter (1000 Mol.)		2 Liter (1000 Mol.)		2 Liter (1000 Mol.)

Ein Doppelliter Wasserstoff enthalte, wie gesagt, 1000 Moleküle, ebenso ein Doppelliter Chlor, so müssen daraus 1000 × 2 = 2000 Moleküle HCl entstanden sein. Jedes Molekül besteht aber aus H und Cl, folglich müssen in den 2000 Molekülen HCl 2000 Bestandteilchen H und 2000 Bestandteilchen Cl enthalten sein. Oder, da wir für die 2000 Moleküle HCl 1000 Moleküle H und 1000 Moleküle Cl verwendet haben, so muss jedes Molekül Wasserstoff und jedes Molekül Chlor wiederum zwei noch kleinere Bestandteilchen (Atome) besitzen, die in gleicher Weise miteinander verbunden sind, wie H und Cl im Chlorwasserstoffgas. Es besteht also

ein Molekül Chlorwasserstoff aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Chlor,

ein Molekül Chlor aus zwei Atomen Chlor und
ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen Wasserstoff.

Da nun ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht und nach § 13 sich ferner

1 Vol. (1 At.) H mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff,
2 Vol. (2 At.) H mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasser,
3 Vol. (3 At.) H mit 1 Vol Stickstoff zu 2 Vol. Ammoniak

vereinigen oder allgemein ausgedrückt, das Volumen der Verbindung immer doppelt so gross ist als dasjenige, welches einem Volum oder Atom Wasserstoff entspricht, so ist das Molekulargewicht diejenige Menge eines Körpers, welche im Gaszustande den Raum von 2 Volumen (Atomen) Wasserstoff einnimmt. Man findet deswegen das Molekulargewicht eines Körpers, wenn man dessen Volumgewicht als Gas oder Dampf (G. V. G.), seine Dampfdichte, mit 2 multipliziert.

Bestimmung der Atomgewichte. Um das Atomgewicht eines Elementes zu bestimmen, ist die Kenntnis der Molekulargewichte aller oder doch wenigstens der Mehrzahl seiner Verbindungen erforderlich; ausserdem muss man die prozentische Zusammensetzung derselben kennen. Man nimmt dann als Atomgewicht dieses Elementes diejenige Zahl an, die der grösste gemeinschaftliche Teiler für seine in den Molekülen seiner Verbindungen enthaltenen Gewichtsmengen ist.

Es soll z. B. das Atomgewicht des Stickstoffs bestimmt werden. Die Versuche haben bei den Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff in bezug auf das Molekulargewicht und die Zusammensetzung zu folgenden Ergebnissen geführt:

1 Mol.	=	17	Ammoniak	enthalten	14	Stickstoff	und	3 Wasserstoff
1 „	=	44	Stickstoffoxydul	„	28	„	„	16 Sauerstoff
1 „	=	30	Stickstoffoxyd	„	14	„	„	16 „
1 „	=	46	Stickstoffperoxyd	„	14	„	„	32 „
1 „	=	108	Salpetersäureanhydrid	„	28	„	„	80 „
1 „	=	63	Salpetersäure	„	14	„	„	49 Sauerst. u. Wasserstoff
1 „	=	52	Cyan	„	28	„	„	24 Kohlenstoff.

Wir sehen, dass der Stickstoff in das Molekül der hier angeführten Verbindungen mit einem Gewicht von bald 14, bald 28 eintritt. 14 ist die kleinste Gewichtsmenge Stickstoff, welche in einem Molekül seiner Verbindungen vorkommt und von welcher alle übrigen vorkommenden Gewichtsmengen ganzzahlige Vielfache sind; 14 stellt somit das Atomgewicht des Stickstoffs dar. Wollte man diese Schlussfolgerung umstossen, so müsste erst eine neue Verbindung des Stickstoffs aufgefunden werden, in deren Molekül eine Gewichtsmenge Stickstoff einträte, die einem Bruchteil von 14 entspräche.

Bei solchen Elementen, welche keine oder nur wenige flüchtige Verbindungen bilden, ermittelt man die Atomgewichte mit Hilfe der spezifischen Wärme, welche mit der chemischen Natur der Körper in einem bestimmten Zusammenhange steht. Wird die spezifische Wärme eines Elementes, d. h. die Zahl, welche angibt, wie viel Wärmeeinheiten 1 kg desselben gebraucht, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden, mit dem Atomgewicht multipliziert, so ergiebt sich, dass die Atomwärme annähernd die Zahl 6,4 ausmacht, z. B.:

	Spec. Wärme	At.-Gew.	At.-Wärme
Brom	0,0843	80	6,74
Jod	0,0541	127	6,87
Selen	0,0751	79	5,96
Arsen	0,0814	75	6,11
Quecksilber	0,0319	200	6,38
Blei	0,0307	207	6,35
		Mittel . . .	6,40

Die spezifische Wärme verhält sich demnach umgekehrt wie das Atomgewicht. Das Produkt aus Atomgewicht und spezifische Wärme d. i. die Atomwärme, ist eine konstante Zahl (Dulong-Petitsches Gesetz). Man findet daher das Atomgewicht eines Elementes annähernd dadurch, dass man die Zahl 6,4 durch die spezifische Wärme des Elementes dividiert. Die spezifische Wärme des Goldes z. B. ist = 0,0324; das Atomgewicht also 6,4 : 0,0224 = 197.

Die den Atomgewichten der Elemente entsprechenden Gewichtsmengen elementarer Gase (Phosphor, Arsen, Zink, Kadmium und Quecksilber ausgenommen) nehmen unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur ein und denselben Raum ein. Da nun die Volumgewichte der einzelnen Gase die Gewichte gleicher Volume sind, so folgt daraus, dass die Gas-Volumgewichte der Elemente mit den Atomgewichten in der Regel zusammenfallen. Auf dieselbe Einheit (Wasserstoff = 1) bezogen, sind die Gasvolumgewichte bei der Mehrzahl der im gasförmigen Zustande untersuchten Elemente zugleich die Atomgewichte.

Bei Phosphor und Arsen nehmen die den Atomgewichten entsprechenden Gewichtsmengen im Gaszustande einen halb so grossen, bei Zink, Kadmium und Quecksilber einen doppelt so grossen Raum ein wie 1 Atom Wasserstoff. Das Gas-Volumgewicht der beiden ersteren ist also zweimal so gross, das Gas-Volumgewicht der drei letzteren halb so gross wie das Atomgewicht.

Aus Vorstehendem lässt sich die Regel ableiten: das Atomgewicht eines Elementes repräsentiert das halb-, ein- oder zweifache, das Molekulargewicht eines Körpers, Element oder Verbindung, das zweifache seines Gas-Volumgewichtes.

§ 15. **Gesetz der Beständigkeit der Kraft; Äther; chemische Anziehungskraft.** Man ist jetzt zu der Ansicht gelangt, dass Wärme Licht und überhaupt solche Erscheinungen, welchen man früher unwägbare Stoffe zu Grunde zu legen pflegte, nichts weiter als besondere Arten der Bewegung sind. Ein warmer Körper, enthält demnach nicht einen besonderen Stoff, den Wärmestoff (caloricum), sondern ist ein Körper, dessen Teilchen in einer bestimmten Bewegung begriffen sind[1]). Er ist als eine Vorratskammer von Kraft zu betrachten, welche, zum Teil wenigstens eine Arbeit leisten kann, d. h. die Bewegung, welche wir Wärme

1) Die auf Wärmevorgänge bezügliche Ausdrucksweise entspricht noch häufig der älteren Auffassung.

nennen, kann in mechanische Bewegung übergeführt werden. Beide Arten von Bewegungen unterscheiden sich von einander, dass die, welche wir Wärme nennen, sich nur auf die kleinsten Teilchen der Körper, die Moleküle und Atome, erstreckt, während mechanische Bewegung eine Bewegung grösserer Massen bedeutet.

Erzeugen wir z. B. durch Reiben zweier Holzstücke aneinander Wärme, so geht die sichtbare Bewegung der ganzen Masse in unsichtbare Bewegungen der kleinsten Teilchen über, die als Wärme erscheinen. Umgekehrt gehen, wenn wir Wasser in einer Dampfmaschine erwärmen, bis es sich in Dampf verwandelt, die unsichtbaren Bewegungen der Wassermoleküle in die sichtbaren Bewegungen der Teile der Dampfmaschine über.

Bei allen derartigen Umwandlungen der Bewegungen ineinander nehmen wir eine völlige Äquivalenz ihrer Menge wahr, d. h. wenn eine mechanische Kraft eine gewisse Wärmemenge hervorbringt, so kann umgekehrt diese Wärmemenge dieselbe mechanische Arbeit leisten (das mechanische Äquivalent der Wärme, des Lichtes, der Elektrizität). Auf dieser Äquivalenz der Kräfte oder Energieen beruht das Gesetz der Beständigkeit der Kraft (Energie): Jedem materiellen Teilchen kommt ein bestimmtes Mass von lebendiger Kraft (Energie der Bewegung) zu, welche ebenso unerschaffbar und unvernichtbar ist, wie die Materie.

Man fasst also die Kraft, welche eine Bewegung bewirkt, nicht mehr wie früher als die Ursache der Bewegung, sondern als Ursache der Änderung der Bewegung in der Art auf, dass nur da, wo die Geschwindigkeit oder die Richtung der Bewegung sich ändert, die Einwirkung einer Kraft vorhanden ist. Da aber, wo ein Körper mit gleichförmiger Geschwindigkeit in einem fort in der gleichen Richtung weiter geht, sagt man, dass er das von selbst thue, dass also in diesem Falle keine Kraft einwirkt, oder dass die einwirkenden Kräfte sich aufheben.

Äther. Ein den Gesetzen der Schwere nicht folgendes, wol aber den Gesetzen der Mechanik unterworfenes, den ganzen Weltraum, also auch alle Körper unserer Erde durchdringendes Etwas hat man mit dem Namen Äther bezeichnet. Wahrscheinlich ist der Äther eine Urmaterie (vielleicht nur verdünnter Wasserstoff), welcher sich in dem Zustande freiester Beweglichkeit und feinster Verteilung befindet. Das Vorhandensein des Äthers lässt sich besonders durch die Übertragung der Wirkungen der in Form von Licht auftretenden Energie nachweisen.

Chemische Anziehungskraft, Verwandtschaft oder Affinität nennt man die Kraft (Bewegungsart), vermöge welcher

sich die Atome der Elemente mit anderen Atomen zu Molekülen von Elementen oder Verbindungen vereinigen können. Tritt die Vereinigung zweier oder mehrerer Atome zu einem Molekül ein, so wird die chemische Kraft, diese besondere Bewegungsart, teilweise in Wärmebewegungen (wie auch in Licht und Elektrizität) umgewandelt. Umgekehrt wird bei der chemischen Zerlegung eines Moleküls in seine Bestandteile Wärme absorbiert, welche als solche verschwindet und in chemische Kraft übergeht.

So wird z. B. bei der Vereinigung von 1 kg Wasserstoff mit 8 kg Sauerstoff eine Wärmemenge frei, welche eine mechanische Arbeit von 14629000 Kilogrammometer leisten kann; bei der Zersetzung von 9 kg Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff wird umgekehrt dieselbe Kraft- oder Wärmemenge verbraucht, weshalb in dem frei gewordenen Wasserstoff und Sauerstoff dieselbe Menge von Kraft oder Bewegung in Form von chemischer Kraft enthalten sein muss.

Die Stärke der Affinität, die Affinitätsgrösse oder der Verwandtschaftsgrad ist bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. Die Atome derjenigen Elemente, welche in ihren Eigenschaften am meisten verschieden sind, zeigen im allgemeinen das grösste Bestreben sich zu verbinden. Die Metalle z. B. zeigen ein grosses Vereinigungsbestreben zu den Nichtmetallen, besitzen aber nur eine geringe Affinität zu einander.

Körper, welche infolge ihrer verschiedenen Affinität auf einander einwirken (reagieren), heissen Agentien oder Reagentien, der chemische Vorgang selbst eine Reaktion.

Die chemische Anziehungskraft tritt nur bei fast unmittelbarer Berührung der Atome auf und unterscheidet sich dadurch wesentlich von anderen Kräften, z. B. der Schwere, deren Wirkungen sich auf sehr grosse Entfernungen erstrecken. Alles, was daher eine innige Berührung der Körper herbeiführt, steigert die chemische Anziehungskraft. Der flüssige Aggregatzustand der Körper ist deshalb einer der mächtigsten Hebel der Affinitätswirkungen, denn der flüssige Aggregatzustand ist offenbar der die Berührung am meisten begünstigende; Auflösen und Schmelzen befördern deshalb die chemische Vereinigung. Auch die Erwärmung bis zu einem gewissen Grade steigert in der Regel die Affinität der Körper. Ebenso begünstigen manchmal Elektrizität und Licht die Vereinigung zweier Stoffe; so veranlasst der elektrische Funke die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, ein Lichtstrahl die Verbindung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Eine auffallend gesteigerte Affinität zeigen die Körper in dem Momente ihrer Abscheidung

aus Verbindungen im sogenannten Entstehungszustand (status nascendi).

Freier Schwefel z. B. vermag sich mit freiem Wasserstoff nicht zu verbinden, aber die Vereinigung erfolgt leicht, wenn beide in dem Augenblicke ihrer Abscheidung aus anderen Verbindungen zusammentreffen, wie dies u. a. bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Schwefeleisen (§ 5) der Fall ist. Es beruht dieses darauf, dass das kleinste Teilchen eines Elementes im freien Zustande nicht aus einem einzelnen Atom, sondern einer Atomgruppe, einem Molekül, besteht. Bevor also ein Atom eines Elementes, das im freien (schon abgeschiedenen) Zustande vorhanden ist, eine Verbindung eingehen kann, muss erst die Kraft überwunden werden, durch welche es mit den übrigen im Molekül in Verbindung gehalten wird. Wird dagegen ein Element aus einer Verbindung abgeschieden, so sind die Atome im Momente des Ausscheidens isoliert und bringen ihre ganzen freien Affinitäten mit; sind Körper gegenwärtig, auf die diese Atome chemisch einwirken können, so werden erstere angegriffen, indem hier die chemische Anziehungskraft des freien Atoms in Spiel kommt.

Die Aufhebung der Affinität, d. h. die Zersetzung chemischer Verbindungen, kann nur durch Zufuhr fremder Energie herbeigeführt werden, namentlich durch Einwirkung von Körpern mit stärkerer Affinität, durch Wärme, Elektrizität und Licht. Das Erwärmen über eine gewisse Grenze bewirkt das Zerfallen der zusammengesetzten Körper in ihre Bestandteile, indem die Geschwindigkeit, die lebendige Kraft der Moleküle und Atome um so grösser wird, je höher die Temperatur steigt. Der elektrische Funken wirkt durch Erschütterung zersetzend z. B. auf Wasserdampf, der galvanische Strom durch die starke Anziehung, welche seine beiden Pole auf die einzelnen Bestandteile ausüben. Auch die Lichtstrahlen wirken öfter zersetzend, namentlich auf viele Verbindungen der sogenannten edlen Metalle (Silber z. B.).

§ 16. **Chemische Zeichen, Formeln und Gleichungen.** Jedem Elemente hat man ein Zeichen (Symbol) beigelegt; dasselbe ist aus dem ersten Buchstaben seines lateinischen Namens, welchem in einigen Fällen ein zweiter Buchstabe hinzugefügt ist, gebildet. So ist z. B. die Bezeichnung für Jod J, für Schwefel S, für Wasserstoff (Hydrogenium) H, für Sauerstoff (Oxygenium) O, für Silicium Si, für Quecksilber (Hydrargyrum) Hg, u. s. w.

Die Symbole sind Atomsymbole, d. h. Ausdrücke für je ein Atom eines Elementes. Wir verbinden demnach mit einem Symbol alle die Vorstellungen, wie wir sie vom Atom des gemeinten Elementes haben. Also zunächst legen wir den Symbolen nicht blos qualitative, sondern auch quantitative Bedeutung, unter. O z. B. bedeutet für den Chemiker nicht blos Sauerstoff, sondern 1 Atom Sauerstoff, d. h. 16 Gewichtseinheiten oder eine Volumeinheit.

Namen der Elemente.	Symbole	Atom-gewichte	Volum-gewichte	Namen der Elemente	Symbole	Atom-gewichte	Volum-gewichte
Aluminium	Al^{IV}	27	2,6	Osmium	Os^{IV}	191	22,5
Antimon (Stibium)	Sb^{V}	119,6	6,7	Palladium	Pd^{IV}	106,4	11,4
Arsen	As^{V}	75	5,73	Phosphor	P^{V}	31	1,83
Baryum	Ba''	137	3,75	Platin	Pt^{IV}	194,3	21,5
Beryllium	Be''	9,1	2,1	Praseodym	Prd^{IV}	144	?
Blei (Plumbum)	Pb''	206,4	11,4	Quecksilber			
Bor	B'''	11	2,6	(Hydrargyrum)	Hg''	200	13,6*
Brom	Br'	79,8	3,15*	Rhodium	Rh^{IV}	102,7	12,1
Cäsium	Cs'	132,7	1,88	Rubidium	Rb'	85,2	1,52
Calcium	Ca''	40	1,6	Ruthenium	Ru^{IV}	101,4	12,26
Cerium	Ce^{IV}	140	6,7	Sauerstoff			
Chlor	Cl'	35,5	35,5*	(Oxygenium)	O''	16	16*
Chrom	Cr^{VI}	52,5	6,8	Scandium	Sc^{IV}	44	?
Eisen (Ferrum)	Fe^{IV}	56	7,86	Schwefel	S''	32	2,07
Erbium	E^{IV}	166	?	Selen	Se''	79	4,8
Fluor	Fl'	19	?	Silber (Argentum)	Ag'	107,7	10,5
Gallium	G^{IV}	70	5,6	Silicium	Si^{IV}	28,3	2,4
Germanium	Ge^{IV}	72,3	5,5	Stickstoff			
Gold (Aurum)	Au'''	196,7	19,3	(Nitrogenium)	N^{V}	14	14*
Indium	In^{IV}	113,6	7,4	Strontium	Sr''	87,3	2,5
Jod	J'	126,5	4,95	Tantal	Ta^{V}	182	10,4
Iridium	Ir^{IV}	192,3	22,4	Tellur	Te''	125	6,4
Kadmium	Cd''	111,7	8,6	Terbium	Tr^{IV}	148,5	7,1
Kalium	K'	39	0,87	Thallium	Tl'''	203,7	11,9
Kobalt (Cobaltum)	Co^{IV}	58,6	8,6	Thorium	Th^{IV}	232	11,0
Kohlenstoff				Titan	Ti^{IV}	48	3,6
(Carbonium)	C^{IV}	12	3,5	Uran	U^{IV}	239	18,7
Kupfer (Cuprum)	Cu''	63,2	8,9	Vanadium	V^{V}	51,1	5,5
Lanthan	La^{IV}	13,8	6,1	Wasserstoff	H'	1	1*
Lithium	Li'	7	0,59	Wismut			
Magnesium	Mg''	24	1,74	(Bismutum)	Bi^{V}	207,3	9,8
Mangan	Mn^{IV}	55	8,0	Wolfram	W^{VI}	183,6	19,1
Molybdän	Mo^{VI}	96	8,6	Ytterbium	Yb^{IV}	172,6	7,1
Natrium	Na'	23	0,97	Yttrium	Y^{IV}	89	?
Neodym	Nd^{IV}	141	?	Zink	Zn''	65	7,1
Nickel	Ni^{IV}	58,6	8,9	Zinn (Stannum)	Sn^{IV}	118,8	7,3
Niobium	Nb^{V}	94	7,2	Zirkonium	Zr^{IV}	90,4	4,2

Die vorstehende Tabelle enthält die Namen der Elemente[1]) (alphabe-

1) Die Namen der selteneren oder weniger wichtigen Elemente sind klein gedruckt.

tisch geordnet), ihre Symbole mit den Valenzzeichen (s. § 20), ihre Atomgewichte und Volumgewichte[1]).

Die Bezeichnung einer chemischen Verbindung durch die Atomzeichen ihrer Bestandteile nennt man eine chemische Formel. So stellt $Hg\,O$ das Molekül einer Verbindung dar, die aus 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Sauerstoff besteht.

Wenn zwei oder mehrere Atome eines Elementes in eine Verbindung eintreten, so bezeichnet man dieses dadurch, dass man unten zur Rechten an das Atomzeichen des Elementes die Zahl setzt, welche anzeigt, wie viel Mal ein Atom desselben in der Verbindung enthalten ist. So stellt $Hg\,Cl_2$ das Molekül einer Verbindung dar, die aus einem Atom Quecksilber und zwei Atomen Chlor besteht.

Bei der Bildung der Formel einer Verbindung pflegt man das Zeichen des Metalls oder elektropositiveren Elementes vorauszusetzen, man schreibt $Hg\,O$, Quecksilberoxyd, $Na\,Cl$, Natriumchlorid, KNO_3, Kaliumnitrat, Wasser, H_2O.

Eine Zahl zur Linken einer Formel multipliziert die ganze Verbindung. So bezeichnet $2\,Hg\,O$ zwei Moleküle Quecksilberoxyd; $3\,H\,N\,O_3$ bezeichnet drei Moleküle Salpetersäure.

Die Darstellung der atomistischen Zusammensetzung der Moleküle der Verbindungen durch eine Formel kann ohne oder mit Rücksicht auf die durch bestimmte Reaktionen begründete Stellung der Atome oder Atomgruppen im Molekül geschehen und unterscheidet man darnach empierische und rationelle Formeln (Konstitutionsformeln). Drückt man z. B. die Zusammensetzung der Salpetersäure durch $H\,N\,O_3$ aus, so ist dies eine empierische Formel, weil sie lediglich angibt, welche Elemente und in welcher Atomanzahl ein jedes in dem Molekül enthalten sind, ohne über die Reihenfolge und Art der gegenseitigen Bindung der Atome etwas auszusagen; drückt man dagegen die Zusammensetzung der Salpetersäure durch

$N\,O_2\,.\,O\,H$, $\left.\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right\}O$ oder $N\begin{matrix}\diagup OH\\ = O\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$ aus, so hat man eine rationelle Formel, weil sie angibt, dass in der Salpetersäure die Atomgruppe NO_2 enthalten ist, und dass das dritte Sauerstoff-

1) Die mit * versehenen Volumgewichte beziehen sich bei Brom und Quecksilber auf die Elemente im flüssigen, bei Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor im gasförmigen Aggregatzustande.

atom das Bindeglied ist, welches diese Atomgruppe mit dem Wasserstoff zu einem Ganzen zusammenhält.

Die Bezeichnung eines chemischen Prozesses durch die Symbole und Formeln der verschiedenen aufeinander einwirkenden (reagierenden) Elemente und Verbindungen nennt man eine chemische Gleichung. In diesen Gleichungen enthält die linke Seite die Symbole und Formeln der in die Reaktion eintretenden, die rechte die Symbole und Formeln der durch die Reaktion neugebildeten Substanzen. Die Zeichen +, — und = werden fast in ihrem algebraischen Sinne gebraucht; das Zeichen + bedeutet „Addition zu" das Zeichen — bedeutet „Hinwegnahme von", und das Zeichen = „Umwandlung in".

Die Gleichung $FeFe + SS = FeS + FeS$ oder $Fe_2 + S_2 = 2FeS$ bedeutet also: Ein Gemenge von 1 Molekül Eisen mit 1 Molekül Schwefel verwandelt sich in 2 Moleküle Schwefeleisen oder 1 Molekül Eisen und 1 Molekül Schwefel verbinden sich zu 2 Molekülen Schwefeleisen. $2H_2O = 2HH + OO$ oder $2H_2O = 2H_2 + O_2$ bedeutet: 2 Moleküle Wasser zersetzen sich in 2 Moleküle Wasserstoff und 1 Molekül Sauerstoff.

Die Gleichungen werden dadurch, dass man auf Grund des § 14, nach welchem die kleinsten für sich auftretenden Teilchen der Elemente nicht Atome, sondern Moleküle sind, nur Molekularformeln anwendet, komplizierter und weniger übersichtlich. Lassen wir die Elemente in einzelnen Atomen auftreten, so sind die angeführten chemischen Prozesse durch folgende Gleichungen auszudrücken:

$$Fe + S = FeS;$$
$$H_2O = H_2 + O.$$

Wir werden uns der Kürze halber in der Folge dieser einfacheren Schreibweise bedienen.

Die Bedeutung der chemischen Formeln und Gleichungen ist eine doppelte. Zunächst bieten sie ein Mittel dar, um einen chemischen Prozess sehr anschaulich darzustellen: sie zeigen uns das Spiel der Verwandtschaften, das Zerfallen chemischer Verbindungen und die Entstehung neuer ohne Anwendung vieler Wörter. Ausserdem aber dienen sie auch als Grundlage für wirkliche chemische Rechnungen. Zu diesem Zwecke brauchen

wir den Symbolen, welche die Elemente bedeuten, nur die Atomgewichte zu substituieren, um die Mengenverhältnisse der Bestandteile einer Verbindung zu berechnen oder die Mengenverhältnisse aufzufinden, in denen sich die Elemente bei einem chemischen Vorgange mit einander verbinden oder gegenseitig ersetzen.

Die Formel des Quecksilberoxydes ist HgO. Da nun 1 Atom Quecksilber 200 und 1 Atom Sauerstoff 16 wiegt, so ist das Molekulargewicht des Quecksilberoxydes 216. Beispielsweise wollen wir nun berechnen, wie viel Gramme Quecksilber und Sauerstoff in 400 g Quecksilberoxyd enthalten sind. In je 216 g Quecksilberoxyd sind je 200 g Quecksilber und 16 g Sauerstoff enthalten, folglich in 400 g Quecksilberoxyd so oft 200 g Quecksilber und 16 g Sauerstoff als 216 in 400 enthalten ist.

$$216 : 200 = 400 : x;\ x = 370 \text{ g Quecksilber},$$
$$216 : 16 = 400 : x;\ x = 30 \text{ g Sauerstoff}.$$

Ebenso leicht kann man die Quantitäten Quecksilber und Sauerstoff welche in 100 Tln. Quecksilberoxyd enthalten sind, d. h. die prozentische Zusammensetzung des Quecksilberoxydes berechnen. Man hat dann die Proportionen:

$$216 : 200 = 100 : x;\ x = 92{,}6 \text{ Proz. Quecksilber},$$
$$216 : 16 = 100 : x;\ x = 7{,}4 \text{ Proz. Sauerstoff}.$$

Für die Entstehung des Schwefeleisens aus Eisen und Schwefel haben wir die Gleichung

$$Fe + S = FeS,$$

d. h. 1 Atom Eisen und 1 Atom Schwefel verbinden sich zu einem Molekül Schwefeleisen. Da nun das Eisenatom 56 und das Schwefelatom 32 wiegt, so sagt die Gleichung, dass unter allen Umständen auf 56 Tle. Eisen 32 Tle. Schwefel kommen und dass beide zusammen 88 Tle Schwefeleisen bilden müssen. Wir schreiben diese Zahlen unter die Symbole:

$$\begin{matrix} Fe & + & S & = & FeS \\ 56 & & 32 & & 88 \end{matrix}$$

Mittelst dieser Normen lässt sich für jede beliebige andere Menge der in Wirksamkeit tretenden Elemente das Resultat im voraus berechnen. Daher lassen sich folgende Fragen lösen:

1) Wie viel Eisen verbindet sich mit einer bestimmten Menge Schwefel?
2) Wie viel Schwefel verbindet sich mit einer bestimmten Menge Eisen?
3) Wie viel Schwefeleisen entsteht aus einer bestimmten Menge Eisen?
4) Wie viel Schwefeleisen entsteht aus einer bestimmten Menge Schwefel?

Dies sind einfache Regel-de-tri-Aufgaben, deren Ansatz in jedem Falle leicht gefunden wird. Man habe z. B. 30 g Eisen und wolle damit die zweite Frage lösen, so hat man den Ansatz $56 : 32 = 30 : x$. Hiernach ist $x = 17{,}14$ g Schwefel. In gleicher Weise sind alle übrigen Fragen zu lösen. Alle derartigen Berechnungen werden stöchiometrische genannt.

§ 17. **Natrium.** $Na' = 23$.

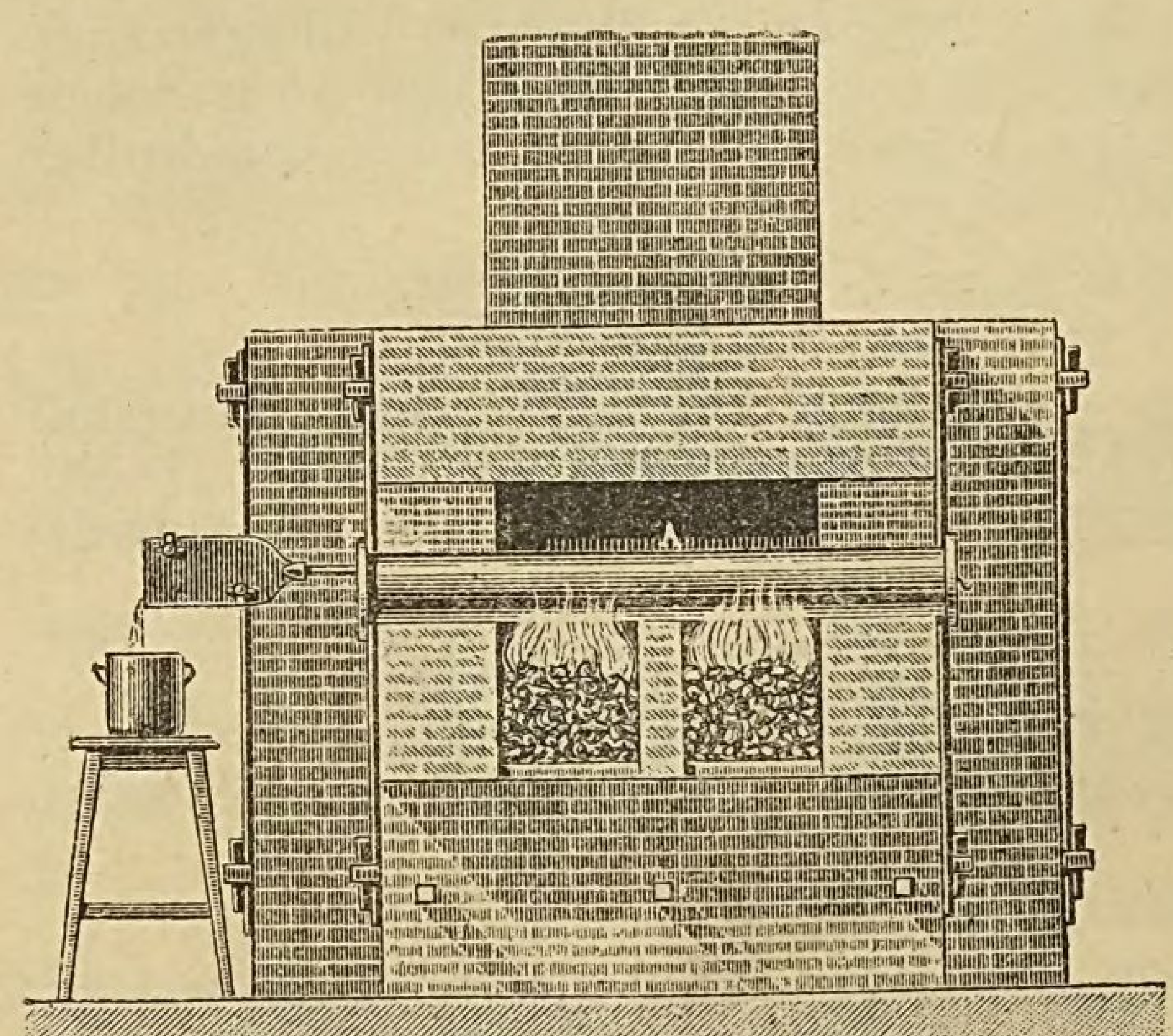
Vorkommen. Das Natrium findet sich vielfach verbreitet in allen drei Naturreichen, jedoch niemals gediegen, sondern nur in Verbindungen, namentlich als Chlorid (Kochsalz, Steinsalz), Fluorid (im Kryolith), Nitrat und Silikat.

Gewinnung. Das Natrium wird durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von Natriumkarbonat und Kohle erhalten:

Na_2CO_3	+	2 C	=	3 C O	+	2 Na
Natriumkarbonat,		Kohle,		Kohlenoxyd,		Natrium.

Das Gemenge wird in starken eisernen Röhren Fig. 8 A allmählich bis zum Weissglühen erhitzt und der dabei entweichende Natriumdampf in einer in zwei Teile zerlegbaren Vorlage zu Metall verdichtet, während das Kohlenoxydgas entweicht.

Figur 8.



Eigenschaften. Das Natrium ist ein stark glänzendes silberweisses, weiches Metall von dem V. G. 0,97, das bei 96° schmilzt und bei 742° siedet. Es hat eine ausserordentlich grosse Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden und wird daher in Petroleum, einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, aufbewahrt. Es läuft an der Luft schnell grau an, indem es das Wasser derselben unter Bildung von Wasserstoff und Natriumhydroxyd ($Na + H_2O = NaOH + H$) zersetzt. Derselbe Vorgang findet statt, wenn man Natrium auf Wasser wirft (s. S. 13); wenn man hiebei die Bewegung und dadurch die schnelle Abkühlung der Natriumkugel verhindert, indem man das Wasser durch Gummi- oder Stärkekleister dickflüssig macht oder auf die Oberfläche des Wassers ein Blatt ungeleimtes Papier bringt und auf dieses Natrium legt, so entzündet sich der entweichende Wasserstoff und verbrennt mit von gasförmigem Natrium gelb gefärbter Flamme. Natrium entzieht den meisten Oxyden bei höherer Temperatur den Sauerstoff und wird deshalb als Reduktionsmittel benutzt.

Das Natrium wurde 1807 von Davy entdeckt.

Verbindungen.

Natriumoxyd, Na_2O, und **Natriumhydroxyd**, NaOH. Natriumhydroxyd oder Ätznatron stellt man dar, indem man eine

Lösung von Natriumkarbonat mit abgelöschten Kalk (Calciumhydroxyd) in einem blanken eisernen Kessel so lange kocht bis eine herausgenommene klare Probe mit Chlorwasserstoffsäure kein Aufbrausen von Kohlensäureanhydrid mehr erzeugt:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH.$$

Nachdem sich das Calciumkarbonat abgesetzt hat, wird die klare Lösung abgezogen und anfänglich in einem eisernen Kessel, später in einer Schale aus Silber verdampft bis weisse Nebel entweichen, worauf man die Flüssigkeit auf Platten giesst.

Das Natriumhydroxyd ist eine weisse krystallinische Substanz, die in der Hitze leicht schmilzt und in starker Hitze sich als weisser Dampf unzersetzt verflüchtigt. Es zieht, der Luft ausgesetzt, sehr begierig Wasser an, wird feucht und überzieht sich unter Aufnahme von Kohlensäureanhydrid mit einer Schicht von Natriumkarbonat. Im Wasser ist es sehr leicht löslich; die wässerige Lösung führt den Namen Natriumlauge oder Natronlauge. Das Natriumhydroxyd ist nächst Kaliumhydroxyd die kräftigste Basis, es fällt die meisten Metalle als Hydroxyde aus den Salzen aus. Es wirkt zerstörend auf die meisten organischen Substanzen, es löst die Epidermis der Haut auf und veranlasst daher auf dieser das Gefühl von Schlüpfrigkeit. Es dient zur Fabrikation der Seifen, welche man durch Kochen der Natriumlauge mit Fett erhält, und zur Reinigung fettiger Leinwand, Wolle, Baumwolle etc. Im Handel kommt es als Seifenstein vor.

Das Natriumoxyd oder Natron bildet sich durch Oxydation von Natrium in trockener, kohlensäureanhydridfreier Luft und ist eine grauweisse Masse, welche sich mit Wasser unter starker Erhitzung zu Natriumhydroxyd verbindet.

Natriumdioxyd, Na_2O_2, entsteht durch Verbrennen des Natriums in trockenem Sauerstoff.

§ 18. Kalium. K' = 39 (39,03).

Vorkommen. Das Kalium findet sich weit verbreitet in allen drei Naturreichen, jedoch niemals gediegen, sondern nur in Verbindungen. Als Kaliumsilikat findet es sich in dem Feldspat und ähnlichen Silikaten, durch deren Verwitterung es in die Ackererde gelangt, aus welcher es dann in die Pflanzen übergeht nnd beim Verbrennen derselben in deren Asche zurückbleibt. Als Chlorid und Sulfat findet es sich im Meerwasser und einigen Quellen und im Salzlager von Stassfurt.

Gewinnung. Das Kalium wird auf dieselbe Weise wie das Natrium durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von Kaliumkarbonat und Kohle (verkohlter Weinstein) dargestellt.

Eigenschaften. Die Ähnlichkeit zwischen Natrium und Kalium ist so gross, dass mit der Beschreibung des einen fast auch die des anderen gegeben ist. Das Kalium ist jedoch härter, hat das V. G. 0,87, schmilzt schon bei 62°, siedet bei 667° und läuft an der Luft durch Oxydation noch rascher an als Natrium. Gleich dem Natrium zersetzt das Kalium das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist die durch die Reaktion erzeugte Hitze so hoch, dass der entstandene Wasserstoff sich sofort entzündet und mit von gasförmigen Kalium violett gefärbter Flamme verbrennt. Kalium wird wie das Natrium in Petroleum aufbewahrt und wie dieses als Reduktionsmittel benutzt.

Das Kalium wurde 1807 von Davy entdeckt.

Kaliumoxyd, K_2O, und **Kaliumhydroxyd**, KOH. Kaliumhydroxyd, kaustisches Kali oder Ätzkali wird wie das Natriumhydroxyd aus Kaliumkarbonat und Calciumhydroxyd dargestellt:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,KOH.$$

Das Kaliumhydroxyd gleicht dem Natriumhydroxyd vollkommen, ist eine weisse, krystallinische Masse, die schmelzbar und flüchtig ist, sich fettig anfühlt und leicht löslich in Wasser und Alkohol ist. An der Luft zerfliesst es rasch und unter Absorption von Wasser und Kohlensäureanhydrid. Das Kaliumhydroxyd und seine wässrige Lösung, die Kaliumlauge oder Kalilauge, finden die gleiche Anwendung wie das Natriumhydroxyd und die Natriumlauge. In Form von Stängelchen (Lapis causticus) dient es in der Chirurgie zum Ätzen.

Kaliumoxyd oder Kali entsteht wie das Natriumoxyd und gleicht demselben in jeder Hinsicht.

§ 19. Chlorgruppe oder Gruppe der Halogene.

Die Elemente der Chlorgruppe: Fluor, Chlor, Brom und Jod vereinigen sich leicht direkt mit Metallen zu Salzen und werden daher Salzbildner oder Halogene (von hals, das Salz, und gennaein erzeugen) genannt.

Chlor. Cl′ = 35,5 (35,37).

Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur niemals in freiem Zustande, dagegen in Verbindung mit Metallen, haupt-

sächlich mit Natrium als Kochsalz (Natriumchlorid) in grossen Massen und höchst verbreitet.

Darstellung. Darstellung durch Elektrolyse s. S. 13. Gewöhnlich wird das Chlor durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) auf Manganperoxyd (Braunstein) bei gelinder Wärme dargestellt. Das Manganperoxyd löst sich zunächst in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure auf und es entsteht neben Wasser ein Manganchlorid von der Formel $MnCl_4$, welches durch Einwirkung der Hitze in Manganchlorür und freies Chlor zerfällt:

$$\underset{\text{Manganperoxyd,}}{MnO_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure,}}{4HCl} = \underset{\text{Manganchlorür,}}{MnCl_2} + \underset{\text{Wasser,}}{2H_2O} + \underset{\text{Chlor.}}{Cl_2}$$

Statt der Chlorwasserstoffsäure wendet man häufig eine Mischung von 4 Tln. Kochsalz, 4 Tln. Manganperoxyd und 10 Tln. Schwefelsäure, die mit 5 Tln. Wasser verdünnt worden ist, an. Diese Mischung entwickelt reichlich Chlorwasserstoffsäure, welche dann mit Manganperoxyd und freier Schwefelsäure zusammenkommt; es bildet sich Mangansulfat und Wasser und die Gesamtmenge des Chlors entweicht gasförmig, denn:

$$\underset{\text{Natriumchlorid,}}{2NaCl} + \underset{\text{Manganperoxyd,}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure,}}{2H_2SO_4}$$

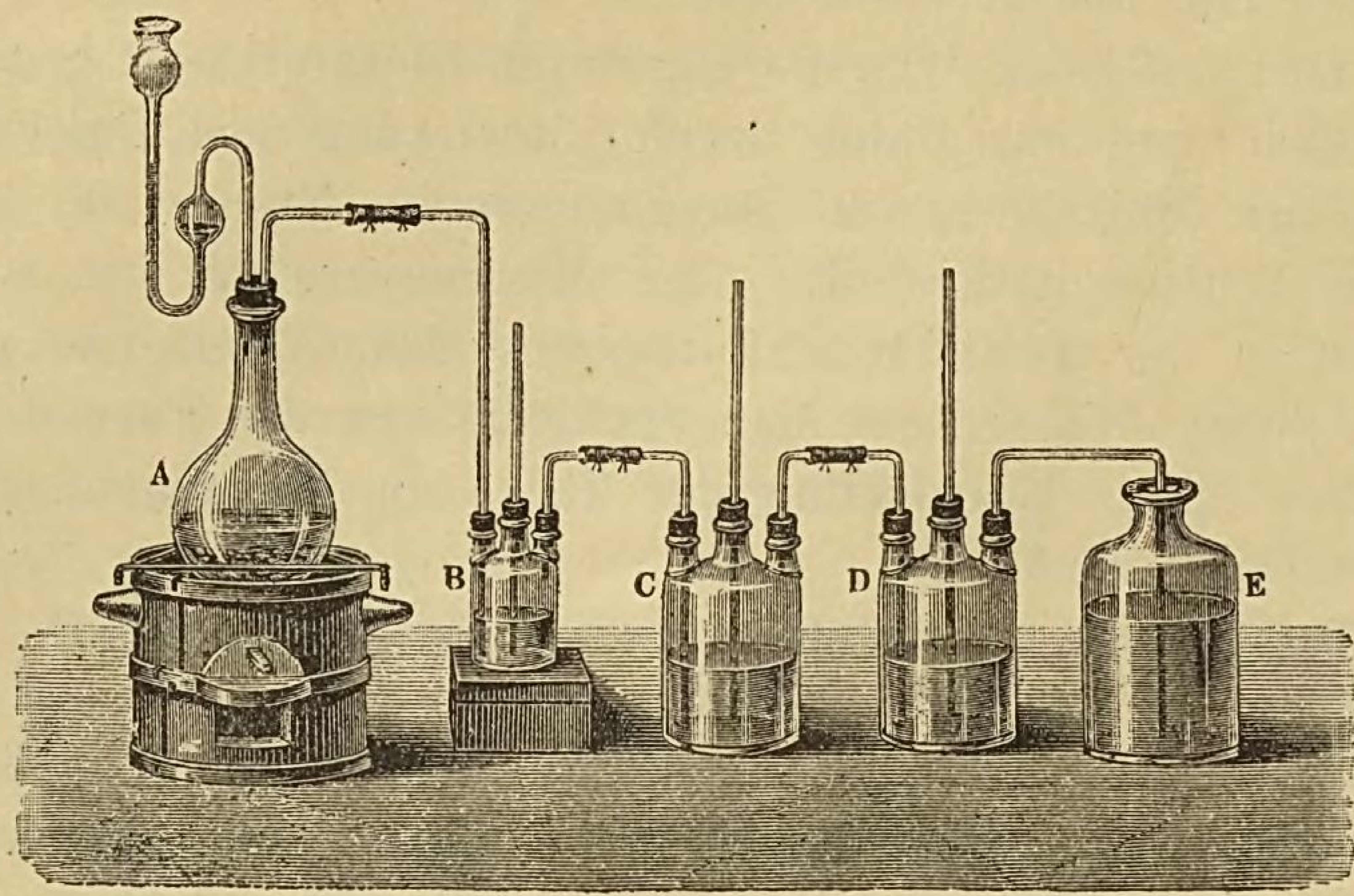
$$= \underset{\text{Natriumsulfat,}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Mangansulfat,}}{MnSO_4} + \underset{\text{Wasser,}}{2H_2O} + \underset{\text{Chlor.}}{Cl_2}$$

Die letztere Bereitungsweise ist insofern vorteilhafter, weil dabei die Chlorentwickelung gleichmässiger vor sich geht, als wie bei der Bereitungsweise mittels Chlorwasserstoffsäure.

Um eine gesättigte Lösung des Gases zu erhalten, bedient man sich einer unter dem Namen des Woulffschen Apparates (Figur 9) bekannten Vorrichtung, die man überhaupt überall da anwendet, wo es sich darum handelt, die Lösung eines beliebigen Gases in einer Flüssigkeit herzustellen. Er besteht aus einer Reihe von Flaschen mit drei Öffnungen, die mit durchbohrten Korken verschlossen sind, durch welche drei Glasröhren gehen. Zwei dieser Glasröhren sind rechtwinklig gebogen und reicht die eine derselben bis nahe an den Boden in das Wasser, welches die Flasche bis zur Hälfte erfüllt, während die andere eben unterhalb des Korkes mündet. Das mittlere Rohr ist nicht gebogen und reicht bis in das Wasser. Das Gas wird zuerst in die Waschflasche B und dann in Flasche C eingeleitet, vom Wasser absorbiert und das nicht absorbierte Gas entweicht in eine zweite, dritte u. s. w. Flasche von gleicher Konstruktion. Das mittlere Rohr dient als Sicherheitsrohr. Wenn sich nämlich in der Flasche durch zu rasche Absorption der Druck vermindert, so würde aus der folgenden Flasche D die Flüssigkeit zurücksteigen. Statt dessen dringt aber durch das Sicherheitsrohr Luft ein und gleicht den Druck aus.

Noch einfacher erhält man eine gesättigte Lösung, wenn man das Gas in eine umgekehrte Retorte leitet, welche mit ausgekochtem Wasser gefüllt

Figur 9.



ist, und welche man, so wie sich Gas über dem Wasser ansammelt, umschüttelt.

Eigenschaften und Anwendung. Das Chlor hat seinen Namen von seiner Farbe bekommen (von chloros, grüngelb). Es ist ein grüngelbes Gas von unangenehmem, brennendem Geschmack und durchdringendem, erstickendem Geruch, welches auf $^1/_4$ seines Volums zusammengedrückt, oder einer Temperatur von -35^0 ausgesetzt, in eine gelbe Flüssigkeit übergeht, die schwerer als Wasser (V.-G. 1,33) und mit diesem nicht mischbar ist, bei -34^0 siedet und bei -102^0 erstarrt. Es ist nicht brennbar. In geringer Menge eingeatmet bringt es Husten und Beklemmung hervor, welche Symptome mit Kopfweh verbunden gerne in Schnupfen übergehen; in grösserer Menge eingeatmet wirkt es tötlich[1]. Sein V.-G. ist 35,5; es ist also beinahe $2^1/_2$ mal schwerer als die Luft. Das Chlor ist im Wasser löslich (Absorptionskoeffizient bei 15^0 2,4) und wird die Lösung Chlorwasser (Aqua chlorata) genannt. Dasselbe ist von herbem Geschmack und zeigt alle Eigenschaften des gasförmigen Chlors. Es muss in dunklem Raume oder in Flaschen von schwarzem Glase aufbewahrt werden, da am Lichte das Chlor das Wasser zersetzt, indem es sich mit dessen Wasserstoff verbindet und Sauerstoff frei macht:

1) Vor den Wirkungen des Chlorgases kann man sich schützen, indem man mehrfach zusammengelegte, mit Alkohol befeuchtete, und dann gelinde ausgedrückte Leinwand, auch wol auf diese Weise behandelten Badeschwamm, vor Mund und Nase bindet.

$$\underset{\text{Wasser,}}{H_2O} + \underset{\text{Chlor,}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure,}}{2HCl} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Man wendet daher Chlor auch als ein indirektes Oxydationsmittel, d. h. als Mittel an, andere Körper mit Sauerstoff zu verbinden. Darauf beruht auch die Eigenschaft des Chlors, bei Gegenwart von Wasser Pflanzenfarbstoffe zu bleichen und Riech- und Fäulnisstoffe zu zerstören. Die Farb-, Riech- und Fäulnisstoffe bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff. Chlor entzieht nun dem Wasser den Wasserstoff, infolgedessen Sauerstoff frei wird, welcher alsdann im status nascendi eine grosse Verwandtschaftskraft besitzt und sich mit dem Kohlenstoff der genannten Körper zu Kohlensäureanhydrid, mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet. Das Chlor wird deshalb, namentlich in Verbindung mit Kalk, als Chlorkalk, zum Bleichen der Zeuge und des Papiers, sowie zur Desinfektion, d. h. zur Zerstörung von unangenehmen Riechstoffen, Fäulnis- und Ansteckungsstoffen gewisser Krankheiten angewendet.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt und 1810 von Davy für ein Element erklärt.

Verbindungen. Das Chlor verbindet sich mit allen andern Grundstoffen meist direkt und häufig unter Feuererscheinung. Mit Ausnahme der Verbindungen des Chlors mit den Elementen der Sauerstoffgruppe nennt man die Chlorverbindungen im allgemeinen Chloride. Dieselben werden gewöhnlich nach einer der folgenden Methoden dargestellt:

1) Durch direkte Einwirkung von Chlor, wie bei den Chloriden von Phosphor, Schwefel, Arsen und vielen Metallen.

2) Durch Überleiten eines Chlorstroms über die Oxyde, wodurch der Sauerstoff ausgetrieben wird. Diese Reaktion tritt zuweilen wie beim Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, meist aber erst bei erhöhter Temperatur ein, z. B.:

$$\underset{\text{Kobaltoxydul,}}{CoO} + \underset{\text{Chlor,}}{Cl_2} = \underset{\text{Kobaltchlorür,}}{CoCl_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Dieser zwei Methoden bedient man sich gewöhnlich zur Darstellung wasserfreier Chloride.

3) Viele Chloride werden durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Metalle, Oxyde, Hydroxyde, Sulfide oder Karbonate dargestellt, wobei dann entweder Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff oder Kohlensäureanhydrid nebenbei entstehen, z. B.:

a. $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$
Zink, Chlorwasserstoffsäure, Zinkchlorid, Wasserstoff.

b. $CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$
Kupferoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Kupferchlorid, Wasser.

c. $Fe_2(OH)_6 + 6HCl = Fe_2Cl_6 + 6H_2O$
Eisenhydroxyd, Chlorwasserstoffsäure, Eisenchlorid, Wasser.

d. $Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$
Antimontrisulfid, Chlorwasserstoffsäure Antimontrichlorid, Schwefelwasserstoff.

e. $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$
Calciumcarbonat, Chlorwasserstoffsäure, Calciumchlorid, Kohlensäureanhydrid, Wasser.

Diese Methode wird häufig zur Darstellung wasserhaltiger Chloride angewendet.

a. Chlor und Wasserstoff.

Chlorwasserstoff oder **Chlorwasserstoffsäure**, HCl entsteht durch unmittelbare Vereinigung gleicher Volumen Chlorgas und Wasserstoffgas im Sonnenlichte, wobei das Volumen der Gase unverändert bleibt. Sie wird jedoch gewöhnlich durch Erhitzen von Kochsalz (Natriumchlorid) mit Schwefelsäure dargestellt:

$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$
Natriumchlorid, Schwefelsäure, Natriumsulfat, Chlorwasserstoff,

Der Chlorwasserstoff bildet ein farbloses Gas von stark saurem Geschmack und einem stechenden, angreifenden Geruch. Es ist nicht brennbar. Sein V. G. beträgt 18,25. Es bildet an der Luft weisse Nebel. In Wasser löst es sich in grosser Menge auf; dabei wird viel Wärme frei, weshalb man das Wasser gut abkühlen muss. Wasser bei mittlerer Temperatur (15°) löst 450 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas auf. Eine solche Auflösung bildet die *gewöhnliche Chlorwasserstoffsäure*, welche, weil sie aus Kochsalz (gewöhnlich Salz genannt) dargestellt wird, auch *Salzsäure* genannt wird. Dieselbe besitzt ein V.-G. = 1,18 (Wasser = 1) und enthält 36 Proz. Chlorwasserstoff; beim Erhitzen verliert diese *konzentrierte* Salzsäure fortwährend Chlorwasserstoffgas, bis der Siedepunkt 110° erreicht ist. Die bei dieser Temperatur überdestillierende verdünnte Säure hat ein V.-G. = 1,1, enthält 20 Proz. Chlorwasserstoff und kann als eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit 8 Mol. Wasser ($HCl + 8H_2O$) angesehen werden. Aus diesem Verhalten erklärt es sich, dass Chlorwasserstoffgas sowie starke

Salzsäure an feuchter Luft Nebel bilden (rauchen). Kommt nämlich Chlorwasserstoffgas oder der Dampf konzentrierter Salzsäure mit Wasserdampf zusammen, so entsteht eine Verbindung, welche einen höheren Siedepunkt (110°) besitzt wie konzentrierte Salzsäure und auch wie Wasser, es muss deshalb ein Teil dieser Verbindung aus dem luftförmigen in den flüssigen Aggregatzustand übergehen und sich zu kleinen Tröpfchen verdichten. Jede Salzsäure von mehr als 20 Proz. Gehalt an Chlorwasserstoffgas bildet deshalb, wenn sie an feuchter Luft steht, Nebel. Die rohe Säure des Handels, oft ein Nebenprodukt grösserer technisch-chemischer Prozesse (siehe Soda), ist gelb gefärbt, chlor- und eisenhaltig. Reine Salzsäure ist eine farblose, stechend riechende, sehr sauerschmeckende, ätzend wirkende Flüssigkeit.

Die Salzsäure ist sowohl für die Technik, als für das Laboratorium ein äusserst wichtiger, vielfach angewendeter Körper.

Salpetersalzsäure oder **Königswasser** heisst eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure. Beide Säuren zersetzen sich beim Erwärmen und entwickeln Chlor, weshalb Salpetersalzsäure viele Metalle (auch Gold und Platin), auf welche Salpetersäure keine Wirkung ausübt, löst.

$$HNO_3 + 3\,HCl = 2\,H_2O + NOCl + 2\,Cl.$$

b. Chlor und Sauerstoff.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Chlors sind folgende:

Cl_2O Unterchlorigsäureanhydrid;	$HClO$ Unterchlorige Säure;
Cl_2O_3 Chlorigsäureanhydrid;	$HClO_2$ Chlorige Säure;
ClO_2 Clorperoxyd;	
(Cl_2O_5)[1] Chlorsäureanhydrid;	$HClO_3$ Chlorsäure;
(Cl_2O_7) Überchlorsäureanhydrid;	$HClO_4$ Überchlorsäure.

Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O, und **unterchlorige Säure**, $HClO$. Unterchlorigsäureanhydrid bereitet man, indem man über Quecksilberoxyd trockenes Chlorgas leitet:

$$HgO + 2\,Cl_2 = Cl_2O + HgCl_2.$$

Das Unterchlorigsäureanhydrid ist ein rötlichgelbes Gas von chlorähnlichem Geruch, welches sich bei —10° zu einer dunkelroten Flüssigkeit verdichtet. Sowohl das gasförmige, als das flüssige Anhydrid löst sich in Wasser, indem es sich zer-

1) Die eingeklammerten Formeln sind hypotetisch und aus der gegebenen Zusammensetzung der Säuren abgeleitet.

setzt und in unterchlorige Säure übergeht: $Cl_2O + H_2O = 2HClO$. Das Anhydrid, wie die unterchlorige Säure wirken, indem sie sich leicht zersetzen, stark oxydierend und bleichend. Chlorwasserstoffsäure zersetzt sie unter Bildung von Chlor und Wasser:

$$Cl_2O + 2HCl = H_2O + 4Cl,$$
$$HClO + HCl = H_2O + 2Cl.$$

Von den Salzen der unterchlorigen Säure erhält man das Natriumhypochlorit (unterchlorigsaures Natrium), $NaClO$, und Kaliumhypochlorit (unterchlorigsaures Kalium), $KClO$, in Lösung, mit Chloriden gemengt, wenn man Chlorgas in eine kalte Lösung von Natrium (Kalium-) Hydroxyd leitet:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O.$$

Diese Lösungen dienen unter dem Namen Bleichlauge als Fleckenwasser, namentlich zur Entfernung von Obst- und Weinflecken aus weisser Wäsche, zu welchen Zwecken der Chlorkalk in noch weit grösserem Masstabe dient.

Chlorigsäureanhydrid, Cl_2O_3 und **Chlorige Säure**, $HClO_2$. Das Anhydrid erhält man durch gelindes Erwärmen von Kaliumchlorat mit arseniger Säure und Salpetersäure. Die Salpetersäure macht zunächst die Chlorsäure frei, welche dann von der arsenigen Säure zu Chlorigsäureanhydrid reduziert wird. Es ist ein gelbgrünes Gas von unangenehmen Geruch, welches sich im Wasser löst, indem es sich zersetzt und in chlorige Säure übergeht. Die letztere kann man neben Chlorsäure auch durch Einwirkung von Wasser auf Chlorperoxyd erhalten:

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3.$$

Chlorperoxyd, ClO_2, bildet sich, wenn man Kaliumchlorat mit Schwefelsäure übergiesst und bei Lampenlicht im Wasserbade auf 40° erwärmt. Es ist ein schwaches, dunkelgelbes Gas, das im Sonnenlichte, sowie beim Erwärmen heftig explodiert.

Chlorsäure, $HClO_3$, wird aus dem Bariumchlorat durch Zersetzen desselben mittelst Schwefelsäure dargestellt:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3.$$

Die Chlorsäure ist eine schwach gelblich gefärbte, sirupdicke sauerschmeckende, fast geruchlose Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen sehr leicht zersetzt. Ihre Salze von denen das wichtigste das Kaliumchlorat ist, sind bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständige Verbindungen.

Überchlorsäure, $HClO_4$. Das Kaliumchlorat zerfällt beim Erhitzen zunächst in Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat, aus welch' letzterem Salz die Überchlorsäure durch vorsichtiges Erhitzen mit Schwefelsäure frei gemacht werden kann. Sie ist eine sehr leicht zersetzbare Flüssigkeit.

Erkennung. Freies Chlor, Chlorwasserstoff und alle löslichen Metallchloride geben mit einer Lösung von Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silberchlorid, der sich am Lichte schwärzt, in Salpetersäure

unlöslich, leicht löslich aber in Ammoniakflüssigkeit ist. Mit Manganperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, entwickeln sie Chlorgas, das man leicht an seinen Eigenschaften erkennen kann.

Chlorate werden von Silbernitrat nicht gefällt (Unterschied von Chloriden). Alle Chlorate verpuffen, auf Kohle erhitzt, und hinterlassen einen neutral reagierenden Rückstand von Metallchlorid.

Brom. Br' = 80 (79,75).

Vorkommen. Das Brom kommt nicht frei, sondern an Magnesium und Natrium gebunden im Meerwasser, in allen Soolquellen und in gewissen Mineralquellen (Adelheidsquelle in Heilbrunn in Oberbayern) vor.

Gewinnung. Man gewinnt das Brom aus den Mutterlaugen gewisser Soolwässer und des Meerwassers, indem man die an Magnesium- und Natriumbromid reiche Flüssigkeit ähnlich wie zur Chlorbereitung mit Manganperoxyd und Schwefelsäure erhitzt.

Eigenschaften und Anwendung. Das Brom bildet eine tiefbraunrote Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem Geruch, daher sein Name (von bromos, Gestank), und scharfem, schrumpfendem Geschmack. V. G. = 3,18. Es siedet bei 63°, sich in gelbroten, schweren Dampf verwandelnd, und erstarrt bei —7° zu einer rotbraunen Masse. Das Brom ist sehr flüchtig und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. Es wirkt auf die Haut in hohem Grade ätzend und sein Dampf greift die Augen und Atmungsorgane stark an. Brom ist in Wasser leichter löslich ($^3/_{100}$) als Chlor und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Bromwasserstoffsäure. Es wird in der Medizin und der Photographie und ausserdem zur Erzeugung von Teerfarben angewendet.

Das Brom wurde 1826 von Balard entdeckt.

Verbindungen. Brom verhält sich dem Chlor ähnlich, jedoch sind seine Affinitäten im allgemeinen schwächer; es wird daher durch Chlor aus seinen Verbindungen frei gemacht.

Bromwasserstoffsäure, HBr. Man erhält diese Säure durch Einwirkung von Wasser auf gewisse Bromide, wie die des Phosphors:

PBr_3	+	$3H_2O$	=	H_3PO_3	+	$3HBr$
Phosphortribromid,		Wasser,		Phosphorige Säure,		Bromwasserstoffsäure.

Bromwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas, wird von Wasser in grosser Menge absorbiert und verhält sich gegen Metalle und Metalloxyde ähnlich der Chlorwasserstoffsäure.

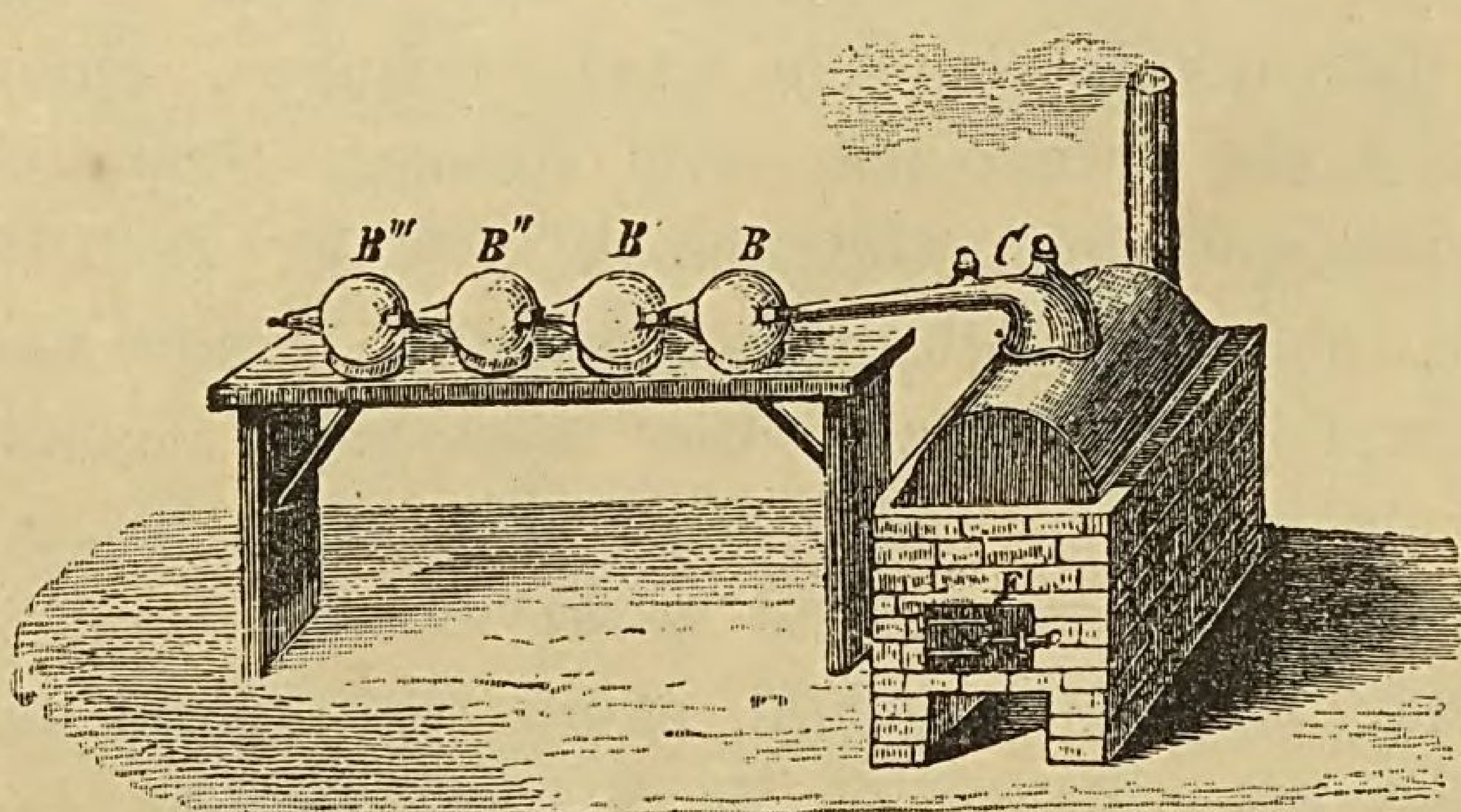
Erkennung. Bromwasserstoffsäure und die löslichen Metallbromide geben mit einer Lösung von Silbernitrat einen gelblichweissen käsigen Niederschlag von Silberbromid, der sich schnell am Lichte schwärzt und von dem ähnlichen Silberchloridniederschlage durch weniger leichte Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit unterscheidet. Erhitzt man ein Bromid mit Manganperoxyd und Schwefelsäure, so entwickeln sich Dämpfe von Brom.

Jod. J' = 127 (126,54).

Vorkommen. Das Jod kommt in der Natur nie frei, sondern an Metalle gebunden vor. Wie das Brom findet es sich, wenn auch immer in verhältnismässig kleinen Mengen, fast stets als Begleiter des Chlors; besonders im Meerwasser, in gewissen Mineralquellen (Adelheidsquelle) und namentlich in Seepflanzen und Seetieren.

Gewinnung. Jod wird erhalten durch Auslaugen der Asche von See- und Strandpflanzen (in England Kelp, in Frankreich Varek genannt) und Konzentrieren der erhaltenen Lösung. Die meisten fremden Salze krystallisieren nun aus, während die Jodide, welche sehr leicht löslich sind, in der Mutterlauge gelöst bleiben. Die Mutterlauge wird dann in einem bleiernen Destillationsgefässe Figur 10, C mit Manganperoxyd und Schwefelsäure erhitzt und das übergehende Jod in runden thönernen Vorlagen B aufgefangen.

Figur 10.



Eigenschaften und Anwendung. Jod ist ein fester, glänzender, braunschwarzer Körper, der gewöhnlich in krystallinischen Schuppen erscheint. Es hat das V. G. = 4,95, einen bitteren Geschmack und einen chlorähnlichen Geruch, schmilzt bei 114° zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, die bei 184° siedet und in schöne veilchenblaue Dämpfe übergeht, daher sein Name (von jodes, veilchenblau), der Joddampf ist fast 9 mal schwerer als Luft. Es löst sich wenig in Wasser (in 7000 Teilen), leicht aber in Alkohol, Äther, Jodwasserstoffsäure und Lö-

sungen von Jodiden, die dadurch braun, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Steinöl, die dadurch schön violett gefärbt werden. Mit Stärke gibt es eine tiefblaue Verbindung (sogenannte Jodstärke); diese Farbe verschwindet bei Temperaturen über 100° und tritt beim Erkalten wieder auf. Es wirkt auf den Organismus zerstörend und als ein heftiges Gift. Das Jod wird als Arzneimittel, für photographische Zwecke und zur Herstellung von Teerfarben verwendet.

Das Jod wurde 1811 von Courtois in Paris entdeckt.

Verbindungen. Jod verbindet sich direkt mit fast allen Körpern, welche mit Chlor und Brom direkte Verbindungen eingehen, obgleich in den meisten Fällen mit geringerer Heftigkeit.

Jodwasserstoffsäure, HJ, kann auf dieselbe Art dargestellt werden, wie die Bromwasserstoffsäure, durch Einwirken von Phosphortrijodid, PJ_3, auf Wasser. Sie ist ein farbloses Gas, das in grosser Menge von Wasser absorbiert wird. Die wässerige Säure färbt sich an der Luft bald gelb oder braun, weil durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs Jod frei wird, welches sich in der Säure auflöst.

Erkennung. Jodwasserstoffsäure und lösliche Metalljodide geben mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag von Silberjodid, der sich von den entsprechenden Chlor- und Bromniederschlägen durch fast vollständige Unlöslichkeit in Ammoniakflüssigkeit unterscheidet. Jod wird aus seinen Verbindungen durch Chlor und Brom und ihre wässerigen Lösungen sofort ausgeschieden. Giesst man daher Stärkekleister in die Lösung eines Jodids und fügt darauf einige Tropfen Chlorwasser hinzu, so nimmt die Stärke eine schöne blaue, charakteristische Färbung an. Mit Schwefelsäure und Manganperoxyd erhitzt, entwickeln die Jodide schön violette Dämpfe von Jod.

Fluor. Fl' = 19 (19,06).

Das Fluor findet sich niemals frei in der Natur, sondern stets in Verbindung mit andern Grundstoffen. Die wichtigsten fluorhaltigen Mineralien sind Flussspat, $CaFl_2$ und Kryolith, $6\,NaFl + Al_2Fl_6$. Wegen seiner energischen chemischen Eigenschaften ist das Fluor sehr schwer aus seinen Verbindungen abzuscheiden. Durch Einleiten eines galvanischen Stromes in trockenen, flüssigen Fluorwasserstoff, der etwas Fluorkalium enthält, erhält man es als hellgrünes Gas. Die Röhre, welche den Fluorwasserstoff enthält, sowie die Elektroden, müssen aus einer Legierung von Iridium und Platin hergestellt sein, welche von Fluor noch am wenigsten angegriffen wird.

Verbindungen. Das Fluor scheint das grösste Vereinigungsbestreben unter allen Elementen zu besitzen. Es verbindet sich direkt mit allen Elementen ausser Sauerstoff und Stickstoff.

Fluorwasserstoffsäure oder **Flusssäure**, HFl, wird wasserfrei durch Erhitzen des sauren Kaliumfluorids $KFl + HFl$, in einem platinenen, wasserhaltig durch Erwärmen von gepulvertem Flussspat (Calciumfluorid) mit Schwefelsäure in einem bleiernen Destillierapparat dargestellt:

$$\underset{\text{Calciumfluorid,}}{CaFl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure,}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Calciumsulfat,}}{CaSO_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoffsäure.}}{2HFl}$$

Fluorwasserstoff bildet eine farblose, an der Luft rauchende flüchtige Flüssigkeit, die bei 19° siedet und sich im Wasser leicht zu einer sehr sauren Flüssigkeit auflöst. Die wasserfreie wie die wässerige Säure gehören zu den ätzendsten Körpern und bei ihrer Darstellung hat man sich vor ihrer gefährlichen Wirkung auf die Haut und die Lungen sorgfältig zu schützen.

Die Fluorwasserstoffsäure zeichnet sich dadurch vor allen Säuren aus, dass sie Kieselsäureanhydrid, SiO_2, und alle kieselsauren Verbindungen leicht auflöst. Das Kieselsäureanhydrid wird hierbei in eine flüchtige Verbindung, das Siliciumfluorid, übergeführt: $SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O$. Deshalb greift sie kieselsäurehaltige Körper (Glas, Porzellan) stark an und dient zur Analyse derselben, sowie zum Glasätzen.

Erkennung. Erwärmt man ein Fluorid in einem Reagenzglase mit Schwefelsäure, so wird das Glas soweit geätzt, als es mit dem Gemisch in Berührung war.

Die Eigenschaft einer Mischung von Flussspat mit Schwefelsäure Glas zu ätzen, war schon dem Nürnberger Glasschleifer Schwanhardt 1670 bekannt, aber erst 1771 stellte Scheele die Flusssäure, Moisson 1887 das Fluor dar.

§ 20. Chemischer Wert (Wertigkeit) oder Valenz der Elemente; gesättigte und ungesättigte Verbindungen; Radikale.

Die atombindende Kraft, d. i. die den einzelnen Atomen eines Elementes innewohnende Fähigkeit, eine gewisse Zahl anderer Atome zu binden und festzuhalten, nennt man ihren chemischen Wert oder ihre Valenz.

Die Zahl der Atome des einen Elementes, welche von einem Atom eines anderen Elementes angezogen werden kann, ist stets beschränkt und, wie wir uns vorstellen, von der Zahl der Anziehungspunkte abhängig, welche die Atome überhaupt besitzen. Diese Zahl ist bei den Atomen verschiedener Elemente verschieden. Da in zusammengesetzten Molekülen, welche nur aus zwei Elementen bestehen, auf ein Atom Wasserstoff niemals mehr als ein Atom des anderen Elementes vorkommt,

so schliesst man, dass Wasserstoff den anderen Elementen nur einen einzigen Anziehungspunkt darbietet, d. h. nur eine Affinität äussern könne, und nennt die Atome des Wasserstoffs oder diesen selbst **einwertig** oder **monovalent** und benützt ihn als Mass um die Valenz der übrigen Elemente zu messen.

Man sagt, die atombindende Kraft des Wasserstoffs = 1 oder ein Atom Wasserstoff besitzt eine Affinitäts- oder Verwandtschaftseinheit (V. E.) und unterscheidet, je nachdem ein Atom eines Elementes 1, 2, 3, 4 oder mehrere Atome des Wasserstoffs zu binden vermag, 1, 2, 3, 4 und **mehrwertige** oder **mono-, di-, tri-, quadrivalente** etc. Elemente.

Die Valenz des Atoms eines Elementes gibt man durch Striche oder römische Zahlen an, welche man dem für das betreffende Element geltenden Symbol beisetzt, z. B.:

Cl', O'', B'''. C^{IV}, N^{V} oder Cl—, O=, B≡, C≣, N≣.

Bei solchen Elementen, welche keine Verbindungen mit Wasserstoff bilden, wie die meisten Metalle, ermittelt man die Valenz mittelst der Verbindungen der Elemente mit Chlor oder Sauerstoff.

Die Gewichtsmengen der verschiedenen Stoffe, mit welchen sich dieselben bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen gegenseitig ersetzen können, sind die **Äquivalentgewichte** derselben. Für gleichwertige Elemente stehen die Äquivalentgewichte in demselben Verhältnisse wie die Atomgewichte. Andere Verhältnisse entstehen jedoch, wenn wir die Äquivalentgewichte, wie die Atomgewichte auf Wasserstoff als Einheit beziehen, wie dies folgende Tabelle, welche die Atom- und Äquivalentgewichte von H, Cl, O, B und C und das Verhältnis aus beiden Zahlen enthält, zeigt:

Namen	Zeichen	Atomgewicht	Äquivalentgewicht	Wertigkeit = Quotient aus Atom- und Äquivalentgewicht
Wasserstoff .	H	1	1	$\frac{1}{1} = 1$
Chlor . . .	Cl	35,5	35,5	$\frac{35,5}{35,5} = 1$
Sauerstoff . .	O	16	8	$\frac{16}{8} = 2$
Bor	B	11	3,66	$\frac{11}{3,66} = 3$
Kohlenstoff .	C	12	3	$\frac{12}{3} = 4$

In dem Verhältnisse gleicher Valenz oder gleicher Verwandtschaftseinheiten sind die Elemente **gleichwertig** oder **äquivalent**. Äquivalent sind daher je ein Atom der einwertigen unter sich; ebenso die der n-wertigen unter sich. Ferner $R'' = R'_2$, $R''' = R'_3 = R'' + R'$, $R^{IV} = R'_4 = R''_2 = R''' + R'$ u. s. w. 1 At. Chlor ist äquivalent 1 At. Wasserstoff; 1 At. Sauerstoff ist äquivalent 2 At. Chlor, wie die durch folgende Gleichungen dargestellten Reaktionen klar zeigen:

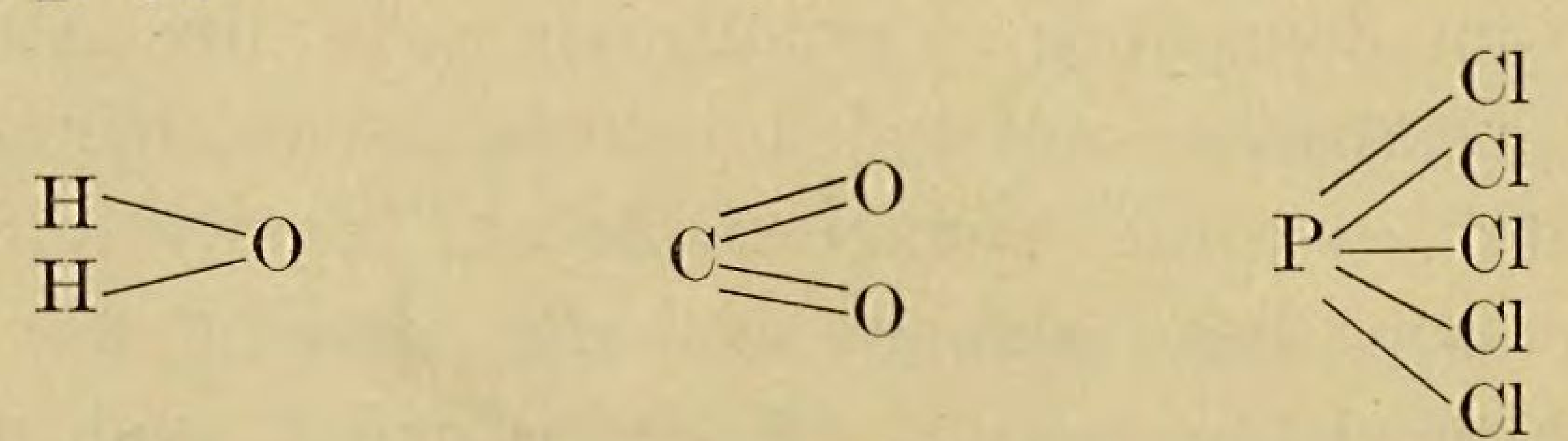
$$H'_2O'' + 2Cl' = 2H'Cl' + O''$$

Wasser, Chlor, Chlorwasserstoff, Sauerstoff,

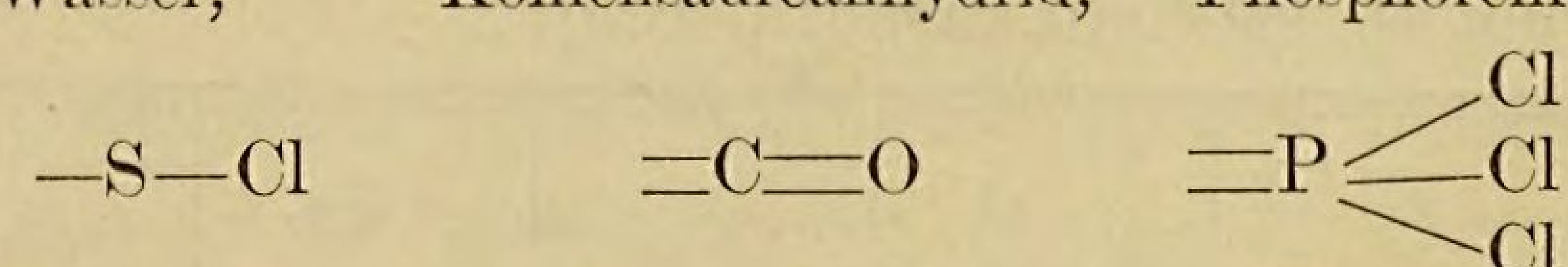
$$H'Cl'O'' + H'Cl' = H'_2O'' + 2Cl'$$

Unterchlorige Säure, Chlorwasserstoff, Wasser, Chlor.

§ 21. **Gesättigte und ungesättigte Verbindungen; Radikale.** Verbinden sich zwei (oder mehrere) Atome im Verhältnis gleicher Valenz, so sind alle V. E. gegenseitig gebunden und es entsteht ein **gesättigter** 0-wertiger Atomkomplex, verbinden sich dagegen zwei (oder auch mehrere) Atome nicht im Verhältnis gleicher Valenz, so bleiben einzelne V. E. frei und es entsteht ein **ungesättigter** n-wertiger Atomkomplex. Demnach unterscheidet man **gesättigte** und **ungesättigte** Verbindungen z. B.



Wasser, Kohlensäureanhydrid, Phosphorchlorid,



Schwefelchlorür, Kohlenoxyd, Phosphorchlorür.

Ungesättigte Verbindungen bezitzen noch atombindende Kraft und können sich deshalb noch mit einem oder mehreren Atomen eines anderen Elementes oder mit einem anderen ungesättigten Atomkomplex verbinden. Sie sind meist sehr geneigt, durch Aufnahme der gleichsam fehlenden Atome in gesättigte Verbindungen überzugehen.

Manche Elemente treten oft mit einem niedrigeren Austauschwert als in obiger Tabelle angegeben ist, auf und bilden

mit anderen Elementen Verbindungen, welche sich wie gesättigte Verbindungen verhalten, d. h. beständig sind. So treten die fünfwertigen Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon häufig auch als scheinbar dreiwertige, die vierwertigen Metalle Eisen, Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel als scheinbar zweiwertige auf; z. B. Phosphorchlorür = $P'''Cl_3$, Eisenschlorür = $Fe''Cl_2$. Man nimmt in diesen Fällen an, dass die nicht zur Geltung kommenden Valenzen eines Atoms sich in einem Zustand der Ruhe befinden, bis sie durch neue chemische Aktionen geweckt werden, oder rechnet die betreffenden Verbindungen zu den ungesättigten, indem man annimmt, dass in ihnen ein Teil der Valenzen der Elemente noch frei ist.

Die Atome der Elemente nennt man häufig Radikale (von radicalis, zur Wurzel gehörig), überträgt diesen Namen jedoch insbesondere auf solche ungesättigte Atomkomplexe, welche die Eigenschaft der Elementaratome zeigen, sich gegenseitig oder gegen jene auszutauschen; im Gegensatz zu den elementaren Atomen oder einfachen Radikalen nennt man die letzteren zusammengesetzte Radikale.

Wie man unter einem Atom oder einfachen Radikal die kleinste Menge eines Elementes versteht, welche in eine chemische Verbindung eintreten kann, so begreift man unter einem zusammengesetzten Radikal die kleinste Menge einer Verbindung, welche als ungesättigte Verbindung in eine Verbindung eintreten kann.

Die Symbole der Atome, welche ein zusammengesetztes Radikal bilden, werden in Klammer gesetzt und die Valenz des Radikals oben rechts an der Klammer durch Striche oder Ziffern bezeichnet. Folgende Gleichung diene zur Erläuterung:

$$\underset{\text{Chlorwasserstoff,}}{2\,HCl} + \underset{\text{Quecksilbercyanid,}}{Hg\,C_2N_2} = \underset{\text{Quecksilberchlorid,}}{HgCl_2} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{2H(CN)}$$

Die Atome H, Cl und Hg sind einfache Radikale; sie können durch Wechselzersetzung von einer Verbindung in die andere übergehen. Dasselbe ist der Fall mit der Hälfte des Restes C_2N_2 des Moleküls des Quecksilbercyanids; deshalb muss der Atomkomplex $(CN)'$ als ein zusammengesetztes Radikal bezeichnet werden und das Quecksilbercyanid erhält die Formel: $Hg(CN)'_2$.

Zusammengesetzte Radikale, die durch Vereinigung zweier Atome eines Elementes in der Weise entstanden sind, dass zwei Verwandtschaftseinheiten sich ausgeglichen haben, nennt man *Doppelatome*; dieselben haben zwei freie Verwandtschaftseinheiten weniger als die zwei einfachen Atome zusammen, z. B.

$Fe\equiv$	$\equiv Fe-Fe\equiv$
einfaches Atom,	Atom.

Als ein allgemeines Zeichen für ein beliebiges Radikal wird der Buchstabe R gebraucht; für ein beliebiges elektropositives Radikal (Metall) gebraucht man wol auch den Buchstaben M, für ein elektronegatives Radikal den Buchstaben A.

§ 22. **Säuren, Basen, Salze.** Der chemische Charakter einer Verbindung wird durch die Natur der Elemente bestimmt. In dieser Beziehung treten vor allen drei Arten von Verbindungen hervor: *Säuren, Basen, Salze*.

a) *Eine Säure ist eine Verbindung von Wasserstoff mit einem einfachen oder zusammengesetzten elektronegativen Radikal, welche die Eigenschaft besitzt, in Berührung mit einem Metallhydroxyd Wasserstoff gegen Metall auszutauschen*, z. B.:

HCl	+	$Na(OH)$	=	$NaCl$	+	H_2O
Chlorwasserstoffsäure		Natriumhydroxyd		Natriumchlorid		Wasser
HNO_3	+	$Na(OH)$		$Na(NO_3)$	+	H_2O
Salpetersäure		Natriumhydroxyd		Natriumnitrat		Wasser

Von den einfachen elektronegativen Radikalen treten nur Cl, Br, J und Fl für sich mit Wasserstoff zu Säuren zusammen (*Haloidsäuren*). Die übrigen einfachen elektronegativen Radikale verbinden sich entweder mit Sauerstoff oder mit Schwefel zu zusammengesetzten elektronegativen Radikalen (*Oxy- und Sulfosäuren*), z. B.:

HCl	$H(NO_3)$	$H_2(CS_3)$
Chlorwasserstoffsäure,	Salpetersäure,	Sulfokarbonsäure.

Die Lösungen der Säuren schmecken sauer und röten blaue Lackmusfarbe (*reagieren sauer*).

Je nachdem die Säuren 1, 2, 3, 4 Atome Wasserstoff enthalten, welche durch eine äquivalente Menge Metall vertreten werden können, nennt man sie *mono-, di-, tri-, tetrahydrisch* (mono- und polyhydrische Säuren) oder wohl auch *ein-,*

zwei-, drei- und vierbasisch. Die Haloidsäuren sind sämtlich monohydrisch, die Oxysäuren monohydrisch und polyhydrisch; z. B.:

Chlorwasserstoffsäure	$= HCl$	monohydrisch,
Salpetersäure	$= HNO_3$	monohydrisch,
Schwefelsäure	$= H_2SO_4$	dihydrisch,
Phosphorsäure	$= H_3PO_4$	trihydrisch,
Kieselsäure	$= H_4SiO_4$	tetrahydrisch.

Wenn aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxysäure der Wasserstoff ganz oder teilweise mit der erforderlichen Menge von Sauerstoff in der Form von (einem oder mehreren Molekülen) Wasser austritt, so entstehen neue Körper, welche man im ersteren Falle Säureanhydride oder wasserfreie Säuren, im letzteren Falle Anhydrosäuren nennt; z. B.: $2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5$, Salpetersäureanhydrid, $H_2SO_4 - H_2O = SO_3$, Schwefelsäureanhydrid, $2\,H_3PO_4 - 3\,H_2O = P_2O_5$, Phosphorsäureanhydrid, $H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$, Metaphosphorsäure, $2\,H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$, Pyrophosphorsäure.

Die trockenen Anhydride reagieren weder im festen noch im flüssigen oder gasförmigen Zustande auf blaues Lackmuspapier.

Die Lösungen der Anhydrosäuren reagieren sauer, besitzen aber meistens sowohl für sich wie in Verbindungen andere Eigenschaften wie die ursprünglichen Säuren.

b) Eine Base ist eine Verbindung von einem Metall mit dem Radikal Hydroxyl: $(OH)'$, oder Hydrosulfyl: $(SH)'$, welche die Eigenschaft besitzt, in Berührung mit einer Säure diese Radikale gegen einfache oder zusammengesetzte elektronegative Radikale (Säureradikale) auszutauschen. Natriumhydroxyd und Natriumhydrosulfid z. B. sind, wie sich aus ihrer Einwirkung auf Säuren ergibt, Basen (siehe Seite 66 bei c.).

Die Basen zerfallen somit in zwei Klassen, in Hydroxyde oder Oxybasen, $M(OH)'_n$ und Hydrosulfide oder Sulfobasen, $M(SH)'_n$.

Die Lösungen der Basen besitzen im allgemeinen einen laugen- oder tintenartigen Geschmack und färben durch Säuren gerötete Lackmusfarbe wieder blau (reagieren basisch oder alkalisch), während sie die blaue Lackmusfarbe selbst unverändert lassen.

Je nachdem die Basen 1, 2, 3, 6 Atome Wasserstoff, resp. Radikale Hydroxyl oder Hydrosulfyl enthalten, welche durch äquivalente Mengen elektronegativer Radikale (Säureradikale) vertreten werden können, nennt man sie mono-, di-, tri-, hexahydrisch (mono- und polyhydrische Basen) oder wohl auch ein-, zwei-, drei- und sechssäurig.

Natriumhydroxyd	=	$Na(OH)$	monohydrisch,
Calciumhydroxyd	=	$Ca(OH)_2$	dihydrisch,
Wismuthydroxyd	=	$Bi(OH)_3$	trihydrisch,
Eisenhydroxyd	=	$Fe_2(OH)_6$	hexahydrisch.

Auch aus einem oder mehreren Molekülen einer Base kann der Wasserstoff ganz oder teilweise mit der erforderlichen Menge Sauerstoff in der Form von Wasser austreten und es entstehen hierdurch im ersten Fall Basenanhydryde oder wasserfreie Basen, im zweiten Fall Anhydrobasen; z. B.: $Ca(OH)_2 - H_2O = CaO$, Calciumoxyd (Kalk), $2\,Bi(OH)_3 - 3\,H_2O = Bi_2O_3$, Wismutoxyd, $Bi(OH)_3 - H_2O = BiO(OH)$, Wismutanhydroxyd.

Die Sulfosäuren und Sulfobasen verhalten sich den Oxysäuren und Oxybasen analog.

c) Ein Salz ist eine Verbindung von einem Metall mit einem einfachen oder zusammengesetzten elektronegativen Radikal (Säureradikal).

Die Salze entstehen entweder durch die Ersetzung von Wasserstoffatomen in einer Säure durch ein elektropositives Radikal (Metall) oder durch Ersetzung von Hydroxyl oder Hydrosulfyl in einer Base durch ein einfaches oder zusammengesetztes elektronegatives Radikal (Säureradikal); z. B.:

HCl	+	$Na(OH)$	=	$NaCl$	+	$H(OH)$
Chlorwasserstoffsäure,		Natriumhydroxyd,		Natriumchlorid,		Wasser.

Wir sehen, dass die Chlorwasserstoffsäure ihren Wasserstoff (H) und die Base ihr Metall (Na) verliert und wir haben alsdann vier Reste: einerseits das Säureradikal der Chlorwasserstoffsäure (Chlor) und das Natrium, andererseits das Hydroxyl und den Wasserstoff. Die beiden ersten Reste vereinigen sich unter Bildung von Natriumchlorid, während die beiden letzteren sich zu Wasser verbinden. Man kann also ebensowohl sagen, dass Natriumchlorid (Kochsalz) durch Substitution des Wasserstoffs der Chlorwasserstoffsäure durch Natrium entstanden sei,

als man sich diesen Körper durch die Substitution des im Natriumhydroxyd enthaltenen Hydroxyls durch den Säurerest der Chlorwasserstoffsäure entstanden denken kann.

Ganz in derselben Weise wie hier durch die Einwirkung einer Haloidsäure auf eine Base ein Haloidsalz entsteht, entstehen bei der Einwirkung von Oxysäuren und Sulfosäuren auf Basen Oxysalze und Sulfosalze, wie sich dies aus folgenden Beispielen ergibt:

$H(NO_3)$	+	$Na(OH)$	=	$Na(NO_3)$	+	$H(OH)$
Salpetersäure,		Natriumhydroxyd,		Natriumnitrat,		Wasser,
$H_2(CS_3)$	+	$2Na(SH)$	=	$Na_2(CS_3)$	+	$2H(SH)$
Sulfokarbonsäure,		Natriumhydrosulfid,		Natriumsulfokarbonat,		Schwefelwasserstoff.

Eine Säure und eine Base setzen sich mithin zu einem Salz und Wasser (oder Schwefelwasserstoff) um.

Wie es also dreierlei Säuren gibt, so gibt es auch dreierlei Salze: die Haloidsalze, die Oxysalze und die Sulfosalze. Den bei der Salzbildung stattfindenden Prozess nennt man das Neutralisieren oder Sättigen der Säuren und Basen. Flüssigkeiten oder Körper, welche weder blaues Lackmuspapier röten noch gerötetes bläuen (neutral reagieren), nennt man indifferente oder neutrale.

Neutrale Salze entstehen nur dann, wenn Säuren und Basen von gleich ausgesprochener Stärke ihres chemischen Charakters in äquivalenten Verhältnissen aufeinander einwirken, also bei der Einwirkung starker Säuren auf starke Basen oder von schwachen Säuren auf schwache Basen, indem nur dann bei der stattfindenden Wechselzersetzung sich die beiderseitigen Eigenschaften vollständig aufheben oder neutralisieren. Wenn sich aber starke Säuren mit schwachen Basen, oder umgekehrt starke Basen mit schwachen Säuren zu Salzen umsetzen, so lassen diese den überwiegenden chemischen Charakter des einen ihrer Bestandtheile noch erkennen und zeigen entweder eine saure oder basische Reaktion. So reagieren z. B. die bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf äquivalente Mengen Salpetersäure und Schwefelsäure entstehenden Salze, das Kaliumnitrat und Kaliumsulfat neutral. Alle durch Einwirkung der Schwefelsäure auf schwache Basen entstandenen Salze, z. B. Aluminiumsulfat, Eisensulfat etc. zeigen dagegen eine saure, alle durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf schwache Säuren entstandenen Salze, z. B. Kaliumkarbonat, Kaliumsilicat etc., eine basische Reaktion.

Normale, saure und basische Salze. Ist in einer Säure der Wasserstoff durch ein Metall vollständig ersetzt, oder ist in einer Base das Hydroxyl (Hydrosulfyl) durch einen Säure-

rest vollständig ersetzt, so heisst das Salz ein normales, gleichgültig, welche Reaktion dasselbe besitzt. Ist jener Ersatz jedoch blos ein teilweiser, so ist das Salz im ersten Fall ein saures, im zweiten ein basisches.

1 Mol. Säure	1 Mol. Basis	1 Mol. Salz	
H_2SO_4	KOH	$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}SO_4$	K_2SO_4
Schwefelsäure,	Kaliumhydroxyd,	saures	normales
		Kaliumsulfat,	
HNO_3	$Pb(OH)_2$	$Pb\left\{\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}\right.$	$Pb(NO_3)_2$
Salpetersäure,	Bleihydroxyd,	basisches	normales
		Bleinitrat.	

Um die sauren und basischen Salze zu bezeichnen, geht man von den normalen Salzen der betreffenden Säure oder Basis aus; die Menge des elektronegativen Elementes des Säureradikals, welche es auf eine bestimmte Menge Metall trifft, ist in den sauren Salzen stets eine grössere, in den basischen Salzen eine kleinere als in den normalen Salzen und dieses Verhältnis drückt man im Namen der Salze aus: Phosphorsäure z. B. bildet mit mono- und dihydrischen Basen normale und saure Salze; letztere werden wie folgt benannt:

Na_3PO_4	$\left.\begin{matrix}H\\Na_2\end{matrix}\right\}PO_4$	$\left.\begin{matrix}H_2\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$
normales	anderthalbfachsaures	dreifachsaures
	Natriumphosphat.	

Wismuthydroxyd bildet mit mono- und dihydrischen Säuren normale und basische Salze; letztere nennt man:

$Bi(NO_3)_3$	$Bi\left\{\begin{matrix}OH\\(NO_3)_2\end{matrix}\right.$	$Bi\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\NO_3\end{matrix}\right.$
normales	Zweidrittel	Drittel
	Wismutnitrat.	

Doppelsalze nennt man solche Salze, welche durch Vereinigung zweier oder mehrer Salzmoleküle entstehen, z. B.:

$$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 = \left.\begin{matrix}K_2\\Al_2\end{matrix}\right\}(SO_4)_4 \text{ oder } \left\{\begin{matrix}K_2SO_4\\Al_2(SO_4)_3\end{matrix}\right\}$$

Kaliumsulfat, Aluminiumsulfat Kalium-Aluminiumsulfat (Alaun)

$$CaCl_2 + 3\,Ca_3(PO_4)_2 = 2\,Ca_5\left\{\begin{matrix}Cl\\(PO_4)_3\end{matrix}\right. \text{ oder } \left\{\begin{matrix}CaCl_2\\3\,Ca_3(PO_4)_2\end{matrix}\right\}$$

Calciumchlorid, Calciumphosphat, Calciumchlorid-Phosphat (Apatit).

Darstellung der Salze. Ausser 1. durch direkte Einwirkung von Säuren und Basen aufeinander können die Salze ferner dargestellt werden:

2. Durch Einwirkung a) einer Säure auf ein Baseanhydrid (Metalloxyd), b) einer Base auf ein Säureanhydrid und c) eines Säureanhydrids auf ein Baseanhydrid, z. B.:

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O$$
Schwefelsäure, Kupferoxyd, Kupfersulfat, Wasser,

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$
Kieselsäureanhydrid, Natriumhydroxyd, Natriumsilikat, Wasser,

$$SiO_2 + PbO = PbSiO_3$$
Kieselsäureanhydrid, Bleioxyd, Bleisilikat.

3. Durch Einwirkung der Metalle auf Säuren, z. B.:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H$$
Zink, Schwefelsäure, Zinksulfat, Wasserstoff.

4. Durch Einwirkung verschiedener Salze aufeinander; z. B.:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = PbSO_4 + 2NaNO_3$$
Bleinitrat, Natriumsulfat, Bleisulfat, Natriumnitrat.

§ 23. Sauerstoffgruppe.

Sauerstoff. Oxygenium (siehe Seite 15).

Schwefel. Sulphur. $S'' = 32$ (31,98).

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur sehr verbreitet sowohl im freien Zustande, namentlich in Sicilien, als in Verbindung mit anderen Elementen. In Verbindung mit Metallen bildet er die Kiese, Blenden und Glanze (Bleiglanz, PbS, Eisenkies, FeS_2, Zinkblende, ZnS), mit Sauerstoff und Metallen, die Sulfate oder schwefelsauren Salze, und ausserdem findet er sich noch in vielen Pflanzen- und Tierstoffen.

Gewinnung. Der gediegen vorkommende Schwefel wird von den erdigen Beimengungen, mit welchen er meistens verunreinigt ist, durch mehrmaliges Umschmelzen oder durch Destillieren befreit. In letzterem Falle leitet man den Schwefeldampf in eine grosse gemauerte Kammer, in welcher er sich anfangs zu einem feinen gelben Pulver, Schwefelblumen, verdichtet. Die Wände der Kammer werden infolge der Verdichtung der Schwefeldämpfe nach einiger Zeit so warm, dass der Schwefel zu schmelzen beginnt und sich auf dem Boden der Kammer als flüssiger Schwefel ansammelt. Dieser wird hierauf in schwach konische Formen gegossen, worin er zu Stangenschwefel erstarrt. Will man blos Schwefelblumen erhalten,

so muss man jede Erhitzung der Verdichtungskammer über 108° vermeiden.

Auch aus Schwefelkies wird Schwefel durch Erhitzen in geschlossenen Gefässen gewonnen:

$$3 FeS_2 = Fe_3S_4 + S_2.$$

Eigenschaften und Anwendung. Der Schwefel ist ein spröder, geschmack- und geruchloser Körper von citronengelber Farbe. Sein V.-G. ist 2,05. Er beginnt bei 115° zu schmelzen und verwandelt sich in eine dünnflüssige, hellgelbe Flüssigkeit, welche nach und nach braunrot und zäher und bei etwa 250° so dickflüssig wird, dass sie nur mehr schwer aus dem Gefäss, in welchem sie sich befindet, fliesst. Bei noch stärkerem Erhitzen bleibt die Masse zwar braunrot, wird aber wieder dünnflüssig, bis sie bei 446° zu sieden beginnt und sich in einen orangegelben Dampf verwandelt, dessen V.-G. = 96 ist; beim Erhitzen auf 800° erlangt der Dampf die normale Dichte = 32. An der Luft erhitzt, entzündet sich der Schwefel bei 260° und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol und Äther schwer, in Petroleum, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Aus diesen Lösungen krystallisiert der Schwefel in gelben, durchsichtigen, wachsglänzenden, rhombischen Oktaedern (oktaedrischer Schwefel).

Wird Schwefel in einem Tiegel geschmolzen, nach dem Erkalten und Erstarren der oberen Decke diese durchstossen, und der im Innern befindliche, flüssige Schwefel ausgegossen, so bleibt an den Wänden des Tiegels eine Schicht von schön ausgebildeten Krystallen in der Form von monoklinen Prismen (prismatischer Schwefel) zurück, welche ein V.-G. von 1,98 besitzen und in Schwefelkohlenstoff u. s. w. leicht löslich sind. Diese Krystalle sind anfangs hellgelb, glänzend, durchsichtig werden aber bald mattgelb und undurchsichtig, indem sie in kleine rhombische Oktaeder zerfallen.

Giesst man bis zur Zähflüssigkeit erhitzten Schwefel in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser, so bildet er eine weiche, fadenziehende, amorphe Masse (amorpher Schwefel), welche plastisch ist und deshalb zur Herstellung von Formen benutzt wird. Der amorphe Schwefel besitzt ein V.-G. von 1,95, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, bleibt aber nur kurze Zeit

weich und wird darauf wieder hart und gelb. Der Schwefel ist also in drei allotropen Zuständen bekannt.

Der Schwefel wird zur Fabrikation der Schwefelsäure, des Schiesspulvers etc., zum Vulkanisieren oder Schwefeln von Kautschuk, in der Medizin und zur Bekämpfung gewisser Pflanzenkrankheiten (Einpudern der Weinstöcke) angewendet.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen. Der Schwefel kann sich direkt mit der grossen Mehrzahl der Elemente verbinden. Er ist in seinem chemischen Verhalten Stellvertreter des Sauerstoffs und es sind in der grossen Mehrzahl von Beispielen da, wo durch Zusatz von Sauerstoff Sauerstoffverbindungen entstehen, auch analoge Schwefelverbindungen durch Zusatz von Schwefel zu gewinnen. Man nennt die Schwefelverbindungen mit Ausnahme der Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff im allgemeinen Sulfide.

Die Sulfide können dargestellt werden:

1) Durch Erhitzen mit Schwefel. Dies ist die allgemeinste Methode. Auf diese Weise wird gewöhnlich das zur Bereitung des Schwefelwasserstoffs gebrauchte Schwefeleisen dargestellt:

$$Fe + S = FeS$$

Eisen, Schwefel, Eisensulfür,

Desgleichen verwandeln sich Kohlenstoff, Arsen, Antimon, Kupfer, Zinn und fast alle Metalle beim Zusammenschmelzen mit Schwefel oder beim Glühen in Schwefeldampf in Sulfide.

2) Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf gelöste Salze, deren Metall in verdünnten Säuren unlösliche Schwefelmetalle bilden; diese Methode ist anwendbar für die meisten schweren Metalle; z. B.:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

Kupfersulfat, Schwefelwasserstoff, Kupfersulfid, Schwefelsäure.

Natriumthiosulfat wird viel an Stelle von Schwefelwasserstoff benutzt, da letzteres mit seinen unangenehmen Eigenshaften noch die Unbequemlichkeit der Zusammenstellung und Instandhaltung eines Gasentwicklungsapparates verbindet; z. B.:

$$CuSO_4 + Na_2S_2O_3 + H_2O = CuS + Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

3) Durch Reduktion von Sulfaten (schwefelsauren Salzen) mittelst Wasserstoff oder glühender Kohle; z. B.:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$

Bariumsulfat, Kohle, Bariumsulfid, Kohlenoxyd.

Die meisten Schwefelmetalle sind schmelzbar, einige unter Abgabe von Schwefel. Wenn sie in einem Luftstrom geglüht werden, oxydieren sich alle und verwandeln sich entweder in Sulfate, wie die Sulfide der stark elektropositiven Metalle, oder in Schwefligsäureanhydrid und Metalloxyd oder Metall, wie die Sulfide der elektronegativen Metalle. Dieser Prozess des Erhitzens von Sulfiden in einem Luftstrom, oder unter freiem Zutritt der Luft, wird bei Gewinnung der Metalle vielfach angewandt und ist unter dem Namen „Rösten" bekannt.

Schwefelwasserstoff, H_2S, findet sich in der Natur in den Mineralwässern, die man mit dem Namen Schwefelwässer bezeichnet, bei Aachen, Neundorf, Baden etc. Ausserdem tritt er überall da auf, wo schwefelhaltige, organische Substanzen verfaulen, als in Kloaken, in faulenden Eiern etc. Er wird durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf Eisensulfür (Schwefeleisen) gewonnen.

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, leicht condensierbares Gas von herbem, widerlichem Geschmacke und starkem, unangenehmen, jenem fauler Eier ähnlichen Geruche; in der That rührt der Geruch der letzteren von der Entwicklung dieses Gases her. Sein V.-G. ist = 17. Es ist giftig; in konzentriertem Zustand eingeatmet wirkt es tötlich, und selbst sehr verdünnt, verursacht es häufig Übelsein und Schwindel. Es ist brennbar und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser; mit Sauerstoff oder Luft gemengt und alsdann angezündet, explodiert es mit Heftigkeit. Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen:

$$M'_2 + H_2S = M'_2S + H_2.$$

Dieser Vorgang ist die Ursache des Anlaufens goldener (Legierungen von Gold und Silber) und besonders silberner Geräte, wenn sie sich in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre befinden.

Wasser löst je nach der Temperatur 2 bis 3 Volumen Schwefelwasserstoffgas auf. Die wässrige Auflösung, das Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelwasser, besitzt eine schwach saure Reaktion und den Geruch und den Geschmack des Gases. Setzt man dasselbe der Luft aus, so

wird es nach und nach zersetzt, indem der Wasserstoff zu Wasser oxydiert und der Schwefel frei wird. Will man es aufbewahren, so muss man eine Flasche ganz voll füllen, fest verschliessen und umkehren. In ähnlicher Weise wird es von Chlor, Brom, Jod und von fast allen Oxydationsmitteln zersetzt. Das Schwefelwasserstoffgas und seine wässrige Lösung hat die Eigenschaft, einen grossen Teil der Metalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle zu fällen. Da nun aber einige dieser Metalle, je nachdem die Lösung sauer oder neutral ist, gefällt oder nicht gefällt werden, und die entstehenden Niederschläge oft eigentümliche Färbungen zeigen, so benutzt man den Schwefelwasserstoff, um die in einer Lösung befindlichen Metalle von einander zu trennen, und auch um dieselben zu erkennen. So erhält man durch Schwefelwasserstoff in einer Lösung von Zinnchlorür einen braunen, von Kupfersulfat einen schwarzen, von Antimonchlorid einen orangegelben Niederschlag.

Schwefel und Sauerstoff.

Man kennt nur zwei Oxyde des Schwefels, welche sich mit Wasser zu starken Säuren vereinigen:

SO_2 Schwefligsäureanhydrid; H_2SO_3 Schweflige Säure;
SO_3 Schwefelsäureanhydrid; H_2SO_4 Schwefelsäure;

Ausserdem sind noch sieben weniger wichtige Säuren bekannt:

$H_2S_2O_4$ Hydroschweflige Säure; $H_2S_3O_6$ Trithionsäure;
$H_2S_2O_3$ Thioschwefelsäure (Unterschweflige Säure); $H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure;
$H_2S_5O_6$ Pentathionsäure;
$H_2S_2O_6$ Dithionsäure; $H_2S_6O_6$ Hexathionsäure.

Schwefligsäureanhydrid, SO_2, und **Schweflige Säure,** H_2SO_3. Schwefligsäureanhydrid stellt man dar:

1) Durch Oxydation. Man verbrennt Schwefel in der Luft oder im Sauerstoff oder erhitzt Schwefelmetalle bei Luftzutritt.

2) Durch Reduktion. Man erhitzt Schwefelsäure mit Kupfer oder Kohle.

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2.$$
$$C + 2H_2SO_4 = 2H_2O + CO_2 + 2SO_2.$$

Bei Anwendung des Kupfers geschieht die Reduktion nicht durch das Metall unmittelbar, sondern vermöge des (durch das Metall verdrängten)

Wasserstoffs der Schwefelsäure, welcher in statu nascendi heisse Schwefelsäure zu zersetzen vermag. Der Prozess verläuft demnach in zwei Phasen:

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H,$$
$$2H + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2.$$

Das Schwefligsäureanhydrid ist ein farbloses Gas von erstickendem Geruch (nach brennendem Schwefel). Sein V.-G. = 32. Es bildet an feuchter Luft Nebel, ist unverbrennlich und unatembar, bewirkt sehr heftigen Husten und kann selbst Erstickungsfälle veranlassen. Brennende Körper erlöschen in ihm. Es wird schon bei — 10° oder durch Zusammenpressen auf ein Drittel seines Volumens zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung hohe Kältegrade erzeugt, und dabei selbst zum Teil fest wird. Wasser absorbiert bei 15° das 44fache seines eigenen Volums von dem Gase; die Lösung reagiert sauer, zieht an der Luft Sauerstoff an, wodurch sie in Schwefelsäure übergeht.

Schwefligsäureanhydrid und seine Lösung in Wasser bleichen viele organische Farbstoffe; man benutzt es zum Bleichen der Wolle und Seide, welche durch Chlor zerstört werden, ferner zum Bleichen von Strohwaaren und Korbgeflechten, Badeschwämmen, Leim u. s. w., sowie zum Entfernen von Obst- und Weinflecken aus leinenen Zeugen. Das Bleichen mit Schwefligsäureanhydrid beruht darauf, dass dasselbe mit den Farbstoffen farblose Verbindungen eingeht, ohne die Farbe zu zerstören oder dass es den Farbstoff zu einer farblosen Verbindung reduciert; deshalb tritt bei den auf diese Weise entfärbten Körpern auf Zusatz einer Säure, häufig nach einiger Zeit von selbst ihre ursprüngliche Farbe wieder hervor. Es hat ferner die Eigenschaft, die Gährung und Fäulnis zu verhindern, und wird daher gebraucht zum Konservieren (Schwefeln) des Weines, des Hopfens, des Fleisches u. s. w. Wegen seiner Eigenschaft, sauerstoffhaltigen Körpern Sauerstoff zu entziehen und in Schwefelsäure überzugehen, wird es häufig bei chemischen Operationen als Reduktionsmittel angewendet.

Die wässrige Lösung von Schwefligsäureanhydrid enthält die Schweflige Säure, die bei niederer Temperatur als $H_2SO_3 \cdot H_2O$ auskrystallisiert. Sie ist so unbeständig, dass sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Schwefelsäureanhydrid, SO_3 und **Schwefelsäure**, H_2SO_4. Schwefelsäure bildet sich durch Oxydation des Schwefligsäureanhydrids mittelst der höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, besonders des N_2O_3, unter Mitwirkung von Wasserdampf. Dieser Prozess wird in grossem Massstabe (in chemischen Fabriken) ausgeführt. Das Schwefligsäureanhydrid tritt mit Luft und Salpetersäuredämpfen gemengt in grosse, innen mit Bleiplatten ausgelegte Räume, Bleikammern, in welche zu gleicher Zeit Wasserdampf eingeblasen wird. Durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefligsäureanhydrid entsteht zunächst Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd. Letzteres aber veranlasst in Gegenwart von Schwefligsäureanhydrid, Luft und Wasser die vorübergehende Bildung von Nitrosylschwefelsäure, $H(NO)SO_4$, welche mit Wasserdampf unter Rückbildung von Stickstofftrioxyd Schwefelsäure liefert. So geht das abwechselnde Bilden und Wiederzersetzen der Nitrosylschwefelsäure ununterbrochen vor sich zufolge der nachstehenden Gleichungen:

1) $$2SO_2 + 2HNO_3 + H_2O = 2SO_2<^{OH}_{OH} + N_2O_3$$

Schwefligsäureanhydrid, Salpetersäure, Wasser, Schwefelsäure, Stickstofftrioxyd.

2) $$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2<^{OH}_{O-NO}$$

Schwefligsäureanhydrid, Stickstofftrioxyd, Sauerstoff, Wasser, Nitrosylschwefelsäure.

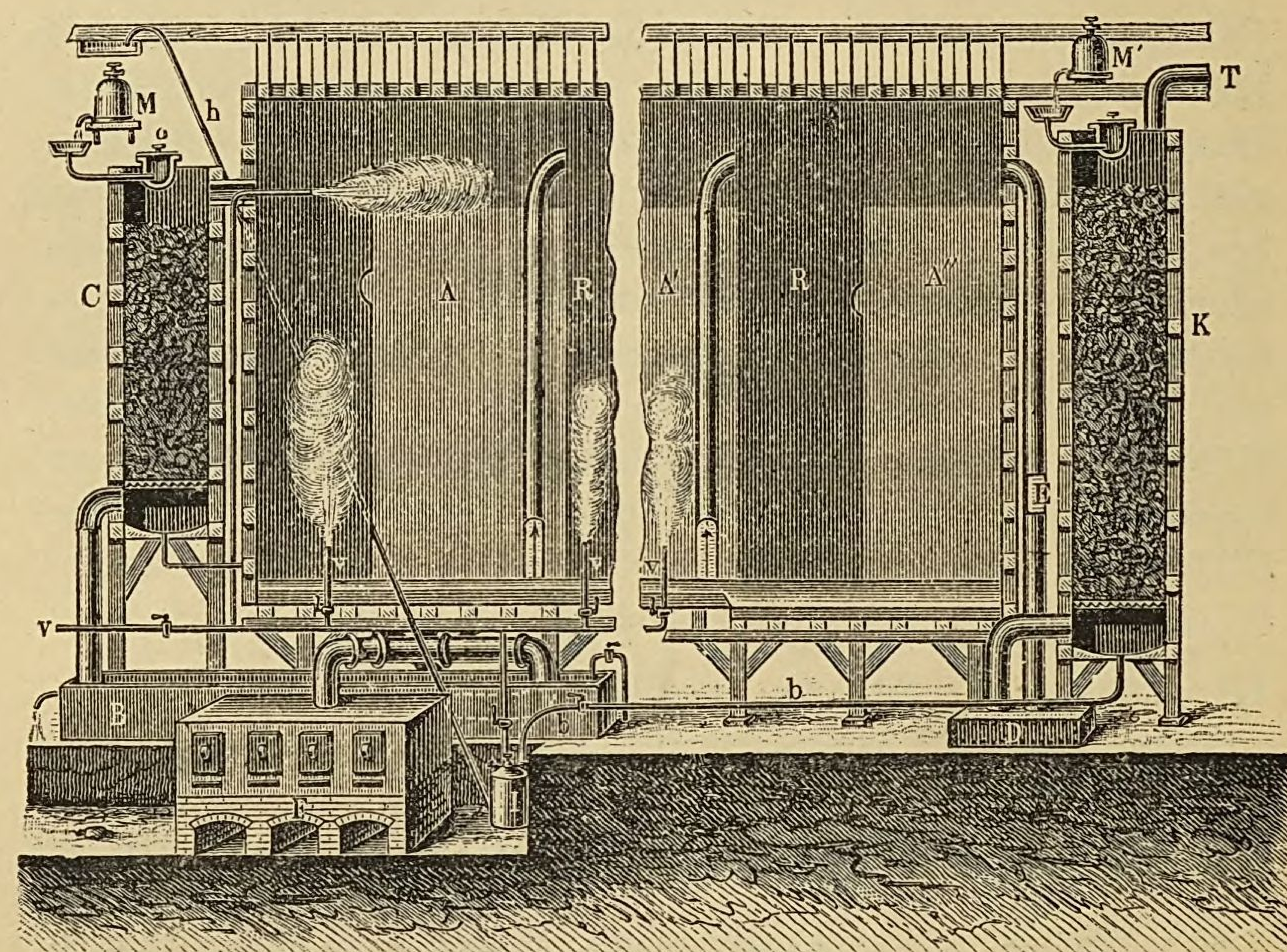
3) $$SO_2<^{OH}_{O-NO} + H_2O = N_2O_3 + SO_2<^{OH}_{OH}$$

Nitrosylschwefelsäure, Wasser, Stickstofftrioxyd, Schwefelsäure.

Der zur Erzeugung der Schwefelsäure angewendete Apparat, Figur 11, besteht im wesentlichen aus vier Teilen, nämlich: 1) einem Ofen (Brenner) F, in welchem durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten der Schwefelmetalle, besonders des Eisenkieses, Schwefligsäureanhydrid erzeugt wird. Mittels des brennenden Schwefels erhitzt man in Tiegeln ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, wobei sich Salpetersäure und Stickstoffperoxyd entwickeln, die mit Schwefligsäureanhydrid und Luft gemengt durch ein weites Rohr entweichen. Letzteres geht zunächst durch einen hölzernen, mit kaltem Wasser versehenen Kühlapparat B, um die Temperatur der Dämpfe zu erniedrigen, und führt dieselben dann 2) in den Gloverturm C, einen mit Koksstücken gefüllten Bleiturm, in welchem von oben nach unten ein Strom Schwefelsäure, die Nitrosylschwefelsäure (siehe unten) enthält, läuft. Indem nun diese Säure mit den noch warmen Gasen in innige Berührung kommt, gibt sie alle Stickstoffoxyde ab, welche sich den Gasen beimischen und mit diesen 3) in die Bleikammern A, A', A'' gelangen. Die Röhren v, v', v'' führen Dampfstrahlen in die Kammern, welche die Gase mischen

und das zur Schwefelsäurebildung erforderliche Wasser zuführen. In den Bleikammern geht nun die Bildung der Säure vor sich. Die in der letzten Kammer befindlichen Gase, welche nur sehr wenig Schwefligsäureanhydrid enthalten und hauptsächlich aus atmosphärischem Stickstoff, Stickstoff-

Figur 11.



peroxyd und Stickstofftrioxyd bestehen, gehen durch ein weites Rohr, nach dem Reservoir aus Bleiblech D, wo sich die letzten Anteile der Schwefelsäure niederschlagen. Aus dem Reservoir D gehen die Gase nach 4) dem Gay-Lussac-Turm K, welcher die Bestimmung hat, die Zersetzungsprodukte der Salpetersäure, Stickstofftrioxyd etc. den Gasen vor ihrem Austritt ins Freie zu entziehen. Concentrierte Schwefelsäure läuft über Koksstücke von oben nach unten, nimmt aus den Gasen alle Stickstoffverbindungen auf und verbindet sich mit ihnen zu Nitrosylschwefelsäure:

$$4\,H_2SO_4 + NO + N_2O_3 + NO_2 = 2\,H_2O + 4\,H(NO)\,SO_4.$$

Diese jetzt „Nitrose“ genannte Schwefelsäure geht durch die Röhre b in einen Cylinder I und wird hier durch Dampf mittelst h in ein Reservoir gedrückt, aus welchem man sie in die Flasche M und aus dieser in den Gloverturm abfliessen lassen kann, wo sie durch Wasserdampf (s. Gleichung 3) zersetzt wird. Das Rohr T endlich führt die Gase (Stickstoff und Luftüberschuss) in den Fabrikschornstein.

In den Bleikammern sammelt sich eine Auflösung von Schwefelsäure in Wasser, die sogenannte Kammersäure, an, welche durch Verdampfen in platten Bleipfannen konzentriert wird, bis sie ein V.-G. 1,72 (77 Proz. Säure) erlangt hat; um die konzentriete Säure darzustellen, muss das weitere

Eindampfen in Gefässen aus Glas oder Platin geschehen, da die starke Säure das Blei angreift.

Die so gewonnene Säure, welche im Handel den Namen englische Schwefelsäure führt, enthält stets etwas Bleisulfat aufgelöst, welches sich beim Verdünnen mit Wasser niederschlägt, ferner Oxyde des Stickstoffs und häufig auch Arsen. Für manche Zwecke reinigt man sie durch Destillation.

Die Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von Ölkonsistenz und hat das V.-G. 1,84. Sie siedet bei 338^0 und wird etwas unter 0^0 fest. Sie ist sehr hygroskopisch und kann, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt wird, das 15fache ihres Gewichtes Wasser aus derselben anziehen. Deshalb dient sie zum Austrocknen vieler Substanzen, indem man dieselben über ein offenes Gefäss mit Schwefelsäure unter eine Glasglocke bringt (Trockenapparat). Organische Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, z. B. Zucker, Holz, Papier, verkohlt sie, indem sie ihnen die Elemente des Wassers entzieht. Vermischt man sie mit Wasser, so erhitzt sich das Ganze oft bis zum Kochen, weshalb es mit Vorsicht geschehen muss. (Man lässt die Säure als dünnen Strahl in das Wasser fliessen, welches dabei durch Umrühren in fortdauernder kreisformiger Bewegung erhalten wird.)

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren; bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur zersetzt sie fast alle Salze anderer Säuren, indem sich die betreffenden schwefelsauren Salze bilden und die andere Säure in Freiheit gesetzt wird. Sie findet in den Gewerben, in der Medizin und dem Laboratorium vielfache Anwendung.

Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$ entsteht durch Vereinigung von Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid ($H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$). Sie ist ein Hauptbestandteil der rauchenden Schwefelsäure (Nordhäuser Schwefelsäure, Vitriolöl), welche man durch Erhitzen von Eisenvitriol ($FeSO_4 \cdot 7$ aq.) darstellt. Dieses Salz verliert, an der Luft erhitzt, zuerst das Wasser und geht unter Aufnahme von Sauerstoff in Ferrisulfat über, welches dann durch Glühen in Thonretorten in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid zersetzt wird; letzteres leitet man in Vorlagen, welche Schwefelsäure enthalten.

$$2\,FeSO_4 + O = Fe_2O(SO_4)_2$$
$$Fe_2O(SO_4)_2 = Fe_2O_3 + 2\,SO_3.$$

Die rauchende Schwefelsäure ist eine bräunliche ölige Flüssigkeit, welche durch das sich verflüchtigende, an der Luft wasseranziehende Schwefelsäureanhydrid weisse Dämpfe ausstösst, im übrigen aber dieselben Eigenschaften wie die gewöhnliche Schwefelsäure besitzt, nur stärker als diese ist. Sie dient fast ausschliesslich in der Färberei zum Auflösen des Indigo.

Schwefelsäureanhydrid wird durch Erwärmen von rauchender Schwefelsäure, $H_2SO_4 \cdot SO_3$, gewonnen und stellt lange seidenglänzende Prismen dar, welche an der Luft schnell zerfliessen und sich unter starker Erhitzung und Zischen im Wasser lösen, wobei Schwefelsäure entsteht.

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$, früher „unterschweflige Säure“ genannt, ist nur in ihren Salzen bekannt, deren wichtigstes das Natriumthiosulfat ist. Sie wird als Schwefelsäure betrachtet, in welcher ein Hydroxylsauerstoff durch Schwefel ersetzt ist: $SO_2 <^{OH}_{SH}$

Erkennung. Die Metallsulfide werden mit Salzsäure behandelt, zum grössten Teil entweder in der Kälte oder beim Erhitzen zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, welches an seinem Geruch und auch daran zu erkennen ist, dass ein mit Bleinitratlösung angefeuchteter Papierstreifen, über die Flüssigkeit gehalten, sich schwärzt. Schwefelsäure und die löslichen Sulfate geben mit Bariumsalzlösungen einen weissen Niederschlag von Bariumsulfat, welcher sich weder im Wasser noch in Säuren löst. Alle Schwefel enthaltenden Verbindungen geben mit Natriumkarbonat auf der Kohle geschmolzen eine Masse, welche, mit Wasser angefeuchtet, auf Silberblech einen schwarzen Anflug zurücklässt, und die, mit Säure angefeuchtet, Schwefelwasserstoff abgibt.

Die seltenen Elemente Selen, Se'' = 79, und Tellur, Te'' = 125, welche in der Natur nur in Verbindungen und fast immer in Begleitung von Schwefel vorkommen, zeigen in ihrem chemischen Verhalten eine grosse Ähnlichkeit mit demselben. Das Selen erscheint als eine bleigraue Masse von metallischem Glanze oder in fein zerteilter Gestalt, wie es aus Lösungen erhalten wird, als rotes Pulver. Es hat das V.-G. 4,5 schmilzt bei 217° und siedet bei 680°. Tellur ist vollkommen metallglänzend, fast zinnweis, hat das V.-G. 6,2, schmilzt bei 450° und siedet bei einer höheren Temperatur.

§ 24. Stickstoffgruppe.

Der grossen Ähnlichkeit wegen, welche die Verbindungen des Arsens mit denen des Antimons zeigen, werden wir dasselbe mit dem Antimon bei den Metallen abhandeln.

Stickstoff. Nitrogenium (siehe S. 24).

Phosphor. P^V = 31 (30,96).

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nie

frei, sondern nur in der Form phosphorsaurer Salze oder Phosphate. Durch Verwitterung der phosphorsäurehaltigen Mineralien, unter denen der Apatit, $Ca_5\,Cl\,(PO_4)_3$, das wichtigste ist, geht der Phosphor in die Ackererde über, von da in die Pflanzen und endlich in den Tierkörper, in welchem er sich besonders in den Knochen, im Blute, in der Nerven- und Gehirnsubstanz, im Harn u. s. w. findet.

Darstellung. Man stellt den Phosphor aus den Knochen dar, welche zu $^1/_3$ aus organischen Substanzen (Leimsubstanz, Fett), zu $^2/_3$ aus Calciumphosphat und Calciumkarbonat bestehen. Dieselben werden zur Zerstörung der ersteren weissgebrannt, die Knochenasche wird grob gepulvert und mit verdünnter Schwefelsäure angerührt; unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid schlägt sich Calciumsulfat (Gips) nieder, in der Flüssigkeit ist saures Calciumphosphat enthalten:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$$

Calciumphosphat, Schwefelsäure, Calciumsulfat, Saures Calciumphosphat.

Die von dem Calciumsulfat abgegossene Lösung von saurem Calciumphosphat wird bis zur Sirupdicke abgedampft, mit Kohle gemischt und zuerst in einem eisernen Kessel zur Rotglut, dann in Thonretorten, Fig. 12, bis zur Weissglut erhitzt, wobei $^2/_3$ des Phosphorgehaltes gewonnen werden, während das letzte Drittel in Form von zurückgebildetem Calciumphosphat zurückbleibt:

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2\,H_2O$$

Saures Calciumphosphat, Calciummetaphosphat, Wasser.

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO + 4\,P$$

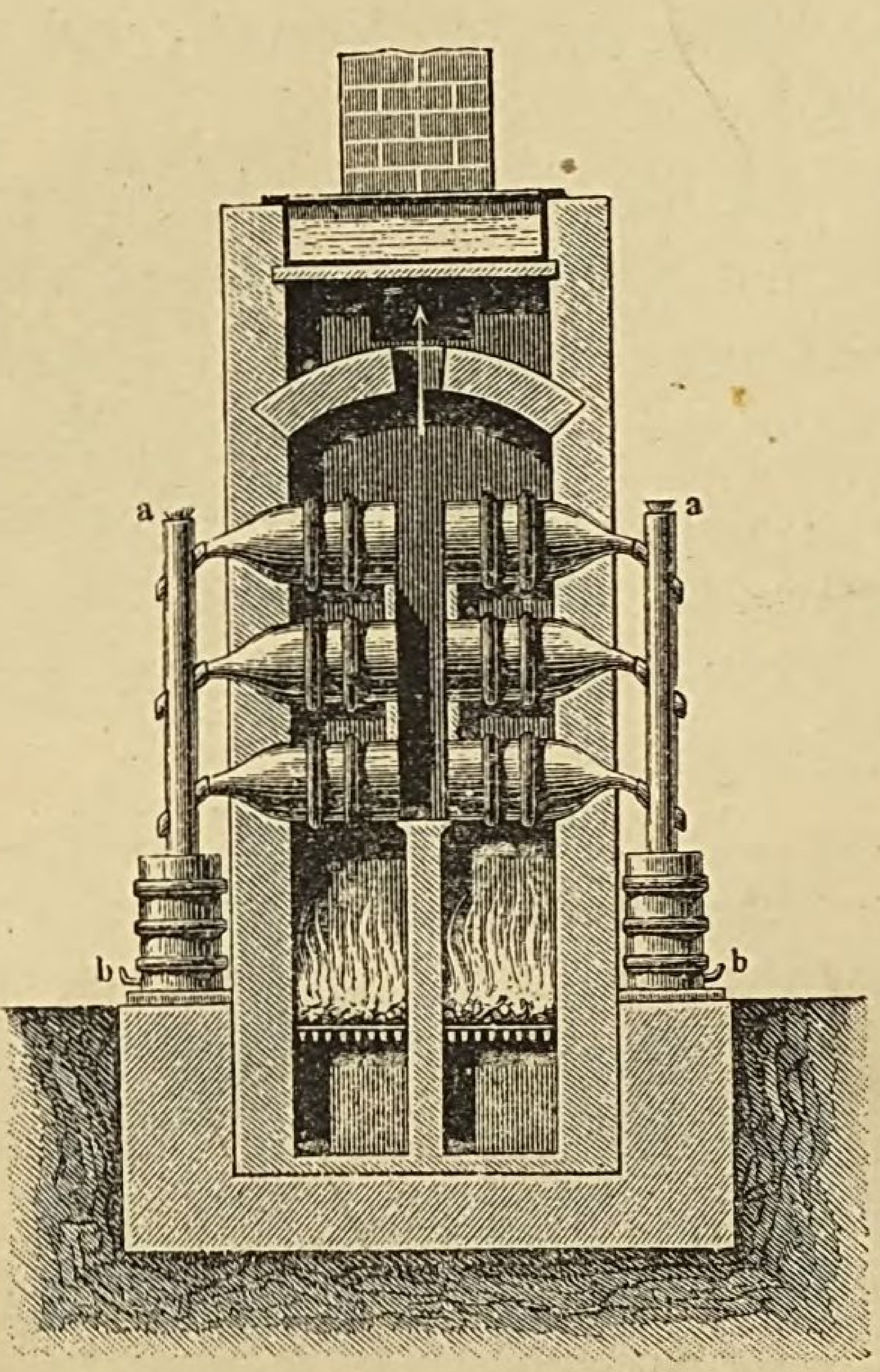
Calciummetaphosphat, Kohle, Calciumphosphat, Kohlenoxyd, Phosphor.

Der Phosphordampf und das Kohlenoxydgas gelangen aus den Retorten in die Thonröhren a, welche im Kübel b unter Wasser tauchen, in dem der Phosphor sich verdichtet. Zu seiner Reinigung wird der Phosphor aus einer Retorte nochmals destilliert und, unter Wasser geschmolzen, in Glasröhren geformt.

Eigenschaften und Anwendung. Der Phosphor ist in zwei allotropen Zuständen bekannt. Der gewöhnliche Phosphor ist ein fester, durchscheinender, im frisch destillierten Zustande fast farbloser, wachsglänzender Körper von dem V.-G. 1,82. Er ist in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur aber weich wie Wachs, schmilzt bei $+44^0$ zu einer farblosen Flüssigkeit, siedet bei 290^0 und verwandelt sich dabei in ein farb- und geruchloses Gas, dessen V.-G. $= 62$ ist. Der Luft ausgesetzt, erleidet der Phosphor bei Temperaturen über 0^0 langsame Verbrennung, wobei

er einen eigentümlichen knoblauchartigen Geruch und weisse Dämpfe von Phosphorigsäureanhydrid entwickelt und im Dunkeln ein bläuliches Licht zeigt, dem er seinen Namen verdankt (phos Licht und phoros Träger). Die hiebei freiwerdende Wärme kann sich so steigern, dass er sich von selbst entzündet und unter äusserst starker Lichtentwicklung mit blendend weisser Flamme zu Phosphorsäureanhydrid verbrennt. Dasselbe geschieht, wenn Phosphor an der Luft oder in Sauerstoff bis 60° erhitzt wird. Der Phosphor ist überhaupt leicht entzündlich und entzündet sich auch durch Reiben. oder wenn man ihn zwischen den Fingern hält, weshalb bei allen Operationen mit Phosphor zur Verhütung von Unglücksfällen, die grösste Sorgfalt angewendet werden muss und zwar um so mehr, als der Phosphor zu den tötlichen Giften gehört und brennender Phosphor sehr gefährliche Brandwunden erzeugt. Phosphor ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Ölen und ätherischen Ölen wenig, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Figur 12.

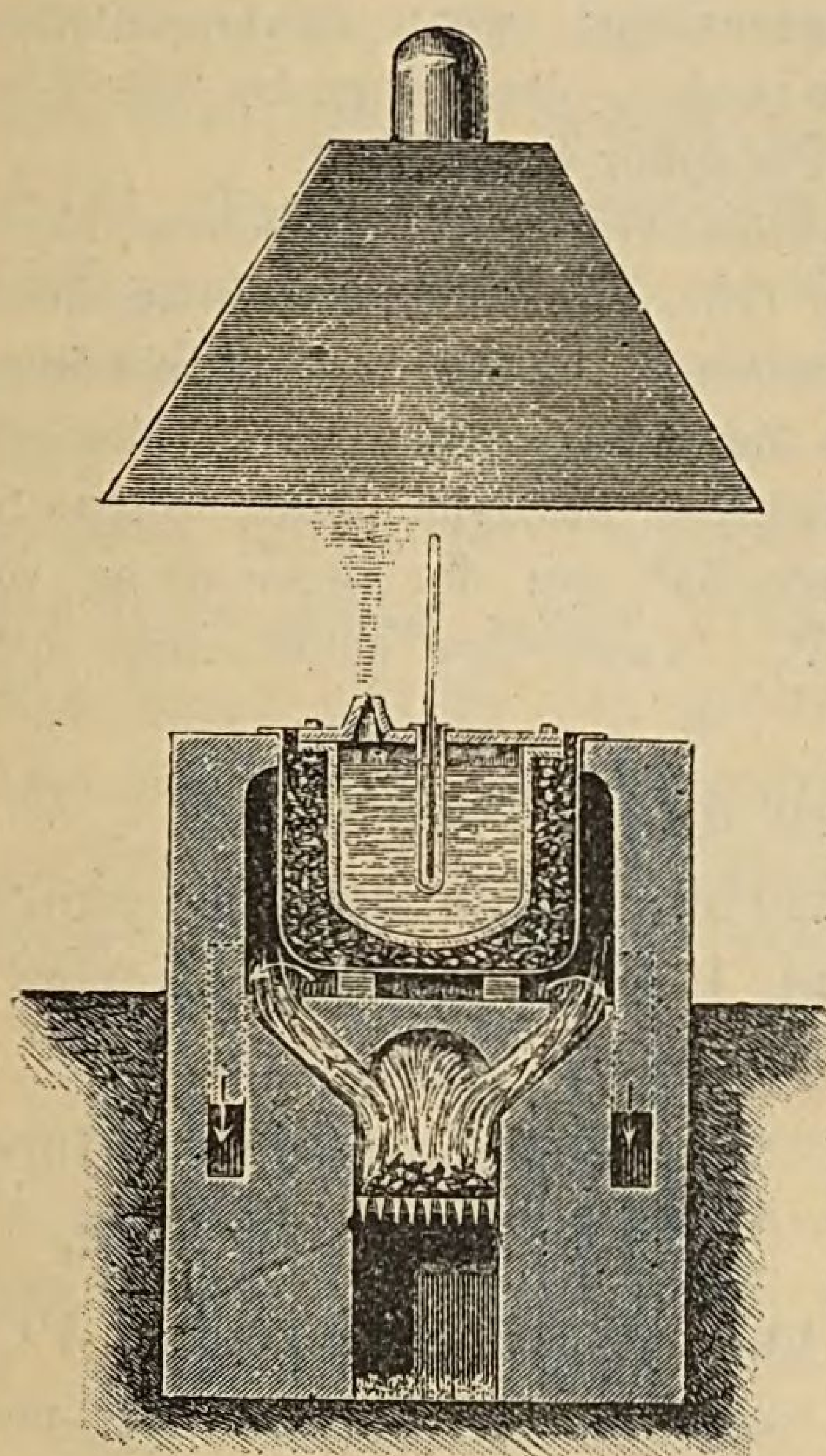


Der rote Phosphor entsteht aus dem gewöhnlichen, wenn derselbe längere Zeit dem gewöhnlichen Tageslichte oder dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, wobei sich die Phosphorstangen mit einer Kruste von gelblich-rötlicher Farbe bedecken. Leichter erhält man ihn, wenn man den gewöhnlichen Phosphor in einen verschlossenen gusseisernen Kessel, Figur 13, längere Zeit einer Temperatur von 250° aussetzt.

Man bringt den Phosphor in den Kessel, bedeckt ihn mit Wasser und schraubt dann den Deckel mit zwei Öffnungen, von welchen die eine offen bleibt, während die andere eine eiserne Röhre zur Aufnahme eines Thermometers trägt, auf. Der Kessel befindet sich innerhalb eines zweiten

grösseren und ist der Zwischenraum zwischen beiden mit Eisenspähnen ausgefüllt. Man erhitzt anfangs auf 100°, um das Wasser zu verdampfen, und dann erst auf 250°.

Figur 13.



Der rote Phosphor stellt ein rotbraunes, amorphes Pulver dar, hat das V. G. 2,1, ist nicht schmelzbar sondern geht beim Erhitzen über 260° direkt in gewöhnlichen Phosphor über. Er ist ohne Geschmack und Geruch und nicht giftig. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert er sich nicht an der Luft und kann daher trocken aufbewahrt werden. Er leuchtet nicht, entzündet sich erst bei 260° und ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Der gewöhnliche Phosphor wird zur Fabrikation der Zündrequisiten, sowie als Ratten- und Mäusegift verwendet, der rote zur Herstellung der schwedischen Zündhölzer.

Die Zündmasse der Reibzündhölzchen bereitet man, indem man Phosphor unter Wasser schmilzt und dann zu dem geschmolzenen Phosphor soviel arabisches Gummi, Dextrin oder Leim zusetzt, dass ein dicker Schleim entsteht, welcher bis zum völligen Erkalten der Masse gerührt wird, um den Phosphor vollkommen fein zu zerteilen. Darauf reibt man mit der Masse Bleiperoxyd auf das innigste zusammen und taucht in die flüssige Masse die vorher mit Schwefel, Stearin oder Paraffin überzogenen Spitzen der Hölzchen. Die Hölzchen werden vorsichtig getrocknet. Durch Reiben wird der Phosphor entzündet, Bleiperoxyd oder andere zugesetzte sauerstoffreiche Körper geben an ihn Sauerstoff ab, und dadurch entsteht eine so grosse Wärme, dass der Schwefel oder das Stearin, Paraffin etc. entzündet wird, während diese das Holz entzünden.

Die Zündmasse der schwedischen Zündhölzchen oder Sicherheitszündhölzchen besteht aus Kaliumchlorat, Antimonsulfid und Bindemittel, während die Reibfläche mit einem Gemenge von rotem Phosphor, Antimonsulfid, Glaspulver und Leim versehen ist.

Der Phosphor wurde 1669 von Brandt aus Harn, welcher Phosphate enthält, dargestellt. Gahn zeigte 1769 sein Vorkommen in den Knochen, und Scheele lehrte ihn daraus abscheiden. Der rote Phosphor wurde 1848 von Schrötter entdeckt.

Verbindungen.

Phosphorwasserstoff, H_3P, stellt man durch Erhitzen von Phosphor mit einer konzentrierten Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in einem kleinen Kolben oder dadurch dar, dass man in einer Schale granuliertes Zink mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt und, wenn die Gasentwicklung ordentlich — aber nicht stürmisch — im Gange ist (die Temperatur soll 40—50° nicht überschreiten), Phosphor hineinwirft.

Das Phosphorwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von widerlichem, knoblauchartigem Geruche. Es ist ein starkes Gift. Es ist leicht entzündlich, verbrennt mit leuchtender Flamme und weissem Rauche zu Phosphorsäureanhydrid und Wasser, ist aber in reinem Zustande nicht selbstentzündlich. Das nach der erst angegebenen Methode bereitete Phosphorwasserstoffgas ist selbstentzündlich, verdankt aber diese Eigenschaft nur der Beimengung von etwas flüssigem Phosphorwasserstoff, H_4P_2. Ausserdem kennt man noch festen Phosphorwasserstoff, H_2P_4.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

Man kennt folgende Sauerstoffverbindungen des Phosphors:

(P_2O) Unterphosphorigsäureanhydrid,	H_3PO_2 unterphosphorige Säure
P_2O_3 Phosphorigsäureanhydrid,	H_3PO_3 phosphorige Säure,
P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid.	H_3PO_4 Phosphorsäure,

Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 und **Phosphorsäure**, H_3PO_4 Phosphorsäureanhydrid erhält man durch Verbrennen von trockenem Phosphor in trockener Luft als schneeweisse flockige Masse, welche rasch Wasserdampf aus der Luft anzieht und deshalb als Trockenmittel für Gase Verwendung findet. Es löst sich im Wasser mit einem zischenden Geräusch zu Metaphosphorsäure.

Phosphorsäure kann man darstellen:

1) Durch Oxydation des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure (V. G. 1,2); die überschüssige Salpetersäure wird durch Abdampfen verjagt:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 5NO + 3H_3PO_4.$$

2) Im grossen gewinnt man die Phosphorsäure durch Behandeln von Knochenasche mit Schwefelsäure. Man stellt sich auf die bei Darstelluug des Phosphors angegebene Weise eine Lösung von saurem Calciumphosphat dar, dampft dieselbe auf ein kleines Volumen ein und erhitzt sie mit Schwefelsäure im Überschusse. Es schlägt sich Calciumsulfat nieder, das, nachdem man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt hat, abfiltriert wird:

$$CaH_4(PO_4)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_3PO_4.$$

Die Säure wird dann abgedampft, gelinde geglüht, um die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure auszutreiben, und hierauf wieder in Wasser gelöst.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Lösung von Phosphorsäure oder wässrige Phosphorsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche angenehm sauer schmeckt. Wird sie soweit abgedampft, dass sie eine Temperatur von 150° angenommen hat, so krystallisiert die Phosphorsäure beim Abkühlen in harten farblosen Prismen heraus. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich und lösen sich in jedem Verhältnis in Wasser auf. Die Phosphorsäure dient als Arzneimittel, sowie zur Darstellung vieler Präparate. Für das Leben der Pflanzen und Tiere ist sie von grosser Bedeutung, indem ihre Salze zu den wichtigten Nahrungsstoffen derselben gehören.

Wird die Phosphorsäure auf 215° erhitzt, so entsteht durch Austritt von Wasser eine Anhydrosäure, welche Pyrophosphorsäure genannt wird

$$2\,H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$$

Phosphorsänre, Wasser, Pyrophosphorsäure.

Wird sie dagegen bis zur Rotglut erhitzt, so bleibt eine andere Anhydrosäure zurück, welche Metaphosphorsäure oder glasige Phosphorsäure (acid. phosphor. glaciale) genannt wird:

$$H_3PO_4 = H_2O + HPO_3$$

Phosphorsäure, Wasser, Metaphosphorsäure.

Beide Anhydrosäuren, die Pyro- und Metaphosphorsäure, sind sowohl von der gewöhnlichen Phosphorsäure als auch in ihren Eigenschaften unter sich wesentlich verschieden; in ihrer wässrigen Lösung verwandeln sie sich durch Aufnahme von Wasser bald wieder in die gewöhnliche Phosphorsäure.

Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3, und **phosphorige Säure**, $H_2(HPO_3)$. Phosphorigsäureanhydrid entsteht beim gelinden Erwärmen von überschüssigem Phosphor in einem Strom von trockener Luft als weisses voluminöses Pulver. Dasselbe ist leicht flüchtig, absorbiert das Wasser der Luft mit Begier und geht zunächst in phosphorige Säure und alsdann allmählich in Phosphorsäure über.

Phosphorige Säure entsteht zugleich mit Phosphorsäure, wenn Phosphor an feuchter Luft langsam oxydiert. Sie kommt meist in der Form eines dicken nicht krystallisierbaren Sirups vor, kann jedoch krystallisiert erhalten werden. Sowohl der Sirup wie die Krystalle sind sehr zerfliesslich. Sie ist ein starkes Reduktionsmittel und sehr giftig.

Unterphosphorige Säure, $H(H_2PO_2)$, entsteht beim Erhitzen von Phosphor mit starken Basen und wird aus ihrem Bariumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden. Sie wirkt noch kräftiger reduzierend als die phosphorige Säure.

Die Beziehungen der verschiedenen Säuren des Phosphors ergeben sich leicht, wenn in allen die dreiwertige Atomgruppe, $\equiv P = O$, Phosphoryl, angenommen wird:

H\ H—PO, HO/ H\ HO—PO, HO/ HO\ HO—PO, HO/ HO\ HO—PO, O< HO—PO, HO/ HO\ O≠PO.

Die unterphosphorige Säure und die Metaphosphorsäure enthalten Hydroxyl (HO)' nur einmal, sind demnach monohydrisch, die phosphorige Säure di-, die Phosphorsäure tri- und die Pyrophosphorsäure tetrahydrisch.

Erkennung. Phosphorsäure und die löslichen Phosphate geben mit einer Lösung von Magnesiumsulfat, Ammoniak und Ammoniumchlorid, einen charakteristischen krystallinischen Niederschlag (Ammoniummagnesiumphosphat). Mit Silbernitrat zusammengebracht, geben sie einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, der in Ammoniakflüssigkeit und Salpetersäure löslich ist.

§ 25. Kohlenstoffgruppe.

Kohlenstoff. Carbonium. $C^{IV} = 12$ (11,97)

Der Kohlenstoff ist eines der am häufigsten und in der grössten Menge in der Natur vorkommenden Elemente. Er kommt frei vor als Diamant und Graphit, chemisch gebunden in dem Kohlensäureanhydrid der Luft, in den kohlensauren Salzen oder Karbonaten und endlich in allen organischen Körpern.

Der Kohlenstoff tritt in drei allotropen Zuständen auf, die man als Diamant, Graphit und amorphen Kohlenstoff oder Kohle unterscheidet. Alle drei Modifikationen des Kohlenstoffs sind geruch- und geschmacklos, selbst bei der erreichbar höchsten Temperatur unschmelzbar und feuerfest (nicht zu verflüchtigen), und in Wasser und in allen anderen Lösungsmitteln (geschmolzenes Eisen ausgenommen) unlöslich. Sie verbrennen, amorpher Kohlenstoff schon beim Erhitzen an der Luft, Diamant und Graphit aber nur beim Erhitzen in reinem Sauerstoff, unter starker Entwicklung von Wärme und Licht zu Kohlensäureanhydrid. Aus gleichen Gewichten Diamant, Graphit und amorphen Kohlenstoffs entsteht auch das gleiche Gewicht von Kohlensäureanhydrid.

1) Der Diamant ist vollkommen reiner Kohlenstoff, krystallisiert in Oktaedern oder anderen Formen des regulären Systems, ist durchsichtig, farblos oder verschieden gefärbt und besitzt das grösste Lichtbrechungsvermögen, woher das lebhafte Farbenspiel und der starke Glanz des Diamants rührt. Sein V.-G. ist 3,5. Er ist der härteste aller Körper (H. 10). Er findet sich im Schuttlande und im Sande der Flüsse in Ostindien, Brasilien und in Südost-Afrika (Kimberley) und wird als wert-

voller Edelstein, sowie zum Schneiden und Ritzen des Glases gebraucht. Der Wert der Diamanten ist abhängig teils von ihrer Durchsichtigkeit (dem Wasser) und ihrem Farbenspiel (dem Feuer) teils von ihrer Grösse und zwar erhöht sich der Preis ungefähr nach dem Quadrat ihres Gewichtes.

2. Der Graphit (Reissblei, Wasserblei) enthält meist etwas Eisen und andere Beimengungen und bildet weiche (H. 1) grauschwarze, metallisch glänzende vollkommen undurchsichtige, stark abfärbende und sich etwas fettig anfühlende Massen, die aus Krystallblättchen des hexagonalen Systems bestehen. Er hat ein V.-G. von 2,2, leitet die Wärme und Elektrizität gut. Der Graphit findet sich in den ältesten Gebirgen (Urgebirge), besonders bei Passau, in Böhmen, Ceylon und Süd-Sibirien und dient zur Anfertigung von Bleistiften und feuerfester Tiegel (Passauer oder Graphittiegel), zum Schwärzen der eisernen Öfen (Ofenschwärze) und anderen eisernen Gerätschaften, um dieselben gegen Rost zu schützen und in der Galvanoplastik, um abzuformende Gegenstände für den galvanischen Strom leitend zu machen.

3. Amorpher Kohlenstoff oder Kohle entsteht durch Zersetzung organischer (d. h. kohlenstoffhaltiger) Stoffe und findet sich teils in der Natur vor, teils wird er künstlich dargestellt.

a) Der in der Natur vorkommende amorphe Kohlenstoff ist infolge einer langsamen Verkohlung von Pflanzenteilen, namentlich von Holzfaser (Cellulose, $C_6H_{10}O_5$), entstanden. Die infolge von Überschwemmungen oder Erdumwälzungen mit Erde und Wasser bedeckten Pflanzen erlitten hierbei eine ähnliche Zersetzung, wie sie die organischen Körper bei der trockenen Destillation (siehe unten) erleiden. Wenn man berücksichtigt, dass in diesem Falle alle die teerartigen Produkte, welche sich bei der trockenen Destillation bilden, sich direkt in der Holzkohle ablagern konnten, so wird man es begreiflich finden, wie das Äussere der Holzsubstanz allmählich mehr und mehr verdeckt wurde. Man unterscheidet: Torf, Braunkohle, Steinkohle, und Anthracit. Torf ist das jüngste, Anthracit das älteste Zersetzungsprodukt.

α) **Anthracit** (Kohlenblende) besteht aus Kohlenstoff (über 90 Proz.), wenig Sauerstoff und Wasserstoff und ist als eine Steinkohle zu betrachten, deren Umwandlungsprozess beendigt ist. Er ist im Bruche muschlig, schwarz, unvollkommen metallisch glänzend.

Der Anthracit findet sich in den untersten Schichten der Kohlenformation, besonders in Nordamerika (Pensylvanien).

β) **Steinkohle** (Schwarzkohle) enthält 75 bis 90 Proz. Kohlenstoff, ferner Wasserstoff, Sauerstoff, wenig Stickstoff, und ausserdem erdige Teile und Schwefelmetalle, namentlich Eisenkies. Sie erscheint in derben Massen von schiefrigem und grobkörnigem Gefüge, welche in der Regel keine Spur von vegetabilischer Struktur mehr wahrnehmen lassen. Sie ist im Bruche muschlig bis uneben, schwarz oder schwärzlichbraun, mehr oder weniger fettglänzend und zersprengbar; H. 2 bis 2,5; V.-G. 1,2 bis 1,5.

Varietäten sind: Schieferkohle, schiefrig, würflig, meist stark glänzend, oft bunt angelaufen (häufigste Varietät). Pechkohle, pechschwarz, wenig glänzend. Cannelkohle (sprich Kännelkohle), ist eine sehr wasserstoffreiche Pechkohle. Grobkohle aus grobkörnigen Stücken zusammengesetzt, wenig glänzend. Russkohle, erdig, zerreiblich.

Nach dem Verhalten im Feuer unterscheidet man Backkohlen, welche viel Wasserstoff enthalten und daher viel Gas liefern, sich stark aufblähen und wenig feste Koks geben, Sandkohlen, welche wenig Wasserstoff enthalten, wenig Gas liefern, sich gar nicht aufblähen und sandige Koks geben, und Sinterkohlen, welche in ihren Eigenschaften zwischen beiden liegen.

Die Steinkohle bildet mit dem Kohlenkalk, dem Kohlensandstein und Schieferthon die Steinkohlenformation. Die meisten Steinkohlen besitzen Nordamerika und England. Nach diesen kommen in bezug auf Steinkohlenreichtum Belgien, Deutschland, Oesterreich und Frankreich. In Bayern findet sie sich bei St. Ingbert und bei Stockheim.

γ) **Braunkohle** hat wesentlich dieselbe Zusammensetzung wie die Steinkohle, doch enthält sie weniger Kohlenstoff (55 bis 75 Proz.) und mehr erdige Teile. Sie zeigt häufig noch deutliche Holzstruktur, ist braun bis schwarz gefärbt, matt- oder etwas fettglänzend; H. 1 bis 2,5; V.-G. 1,2 bis 1,4.

Pechkohle oder Gagat, pechschwarz, fettglänzend (hierher gehört die bei Miesbach in Bayern vorkommende Kohle). Gemeine Braunkohle, schwärzlichbraun, wenig glänzend, mit undeutlichen Spuren von Holzgefüge. Bituminöses Holz (Lignit), braun, mit deutlichem Holzgefüge.

Die Braunkohle kommt vorzüglich in der Tertiärformation in Wechsellagerung mit Schichten von Sand, plastischem Thon, Sandstein und Thonmergel vor. Sie ist insbesondere in Deutschland sehr verbreitet.

δ) Torf entsteht an sumpfigen Orten durch langsam fortschreitende Verwesung von Gräsern und Sumpfpflanzen. Er ist sehr reich an erdigen Gemengteilen.

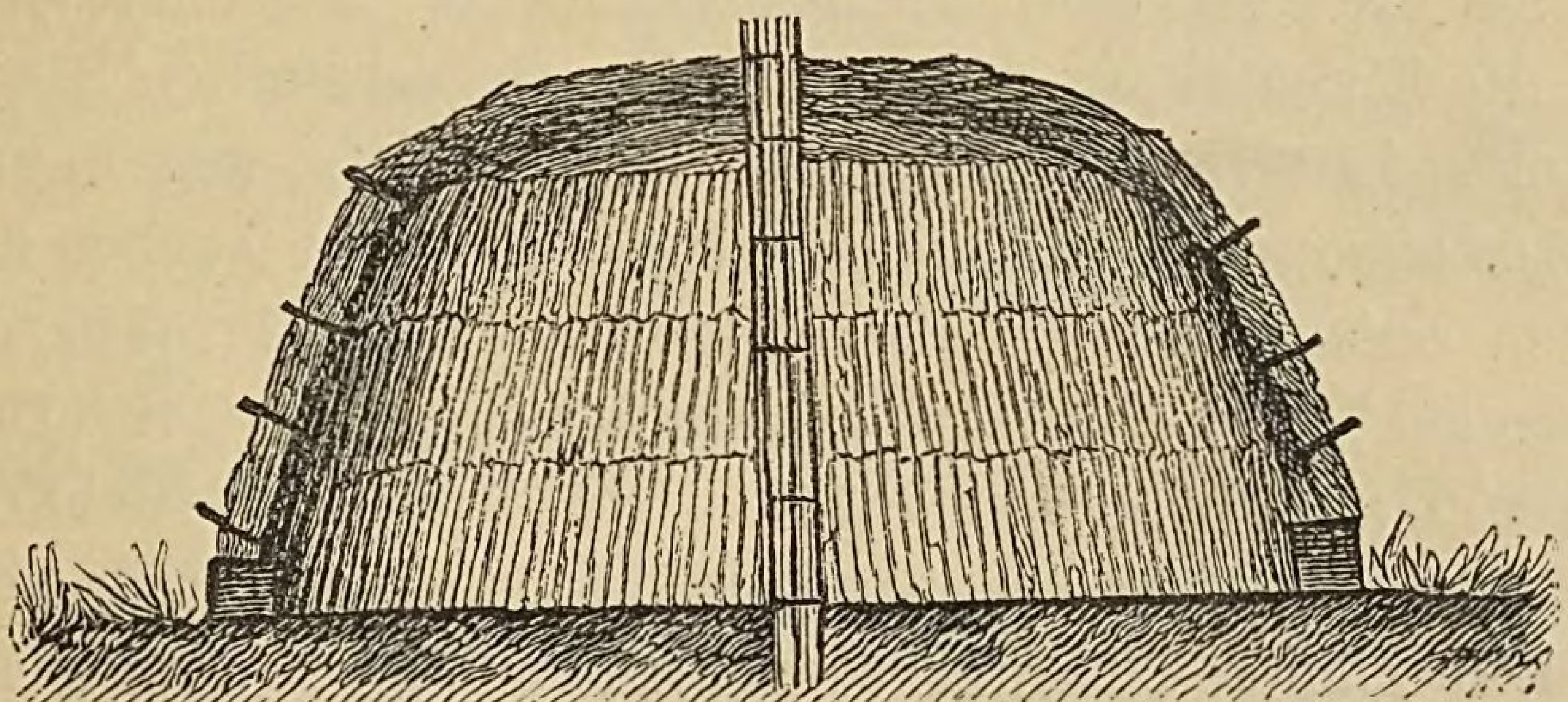
Die oberen Schichten sind hellbraun und bestehen aus deutlichen Pflanzenresten: Rasentorf; tiefer liegen dunkelbraune Schichten mit wenig erkennbaren Pflanzenresten: Moordorf, und eine tiefschwarze, strukturlose, schwarze Masse: Pechtorf.

b) der künstlich dargestellte amorphe Kohlenstoff wird erhalten, wenn man organische Substanzen entweder bei nicht hinreichendem Luftzutritt verbrennt oder bei vollkommenem Luftabschluss erhitzt. Man nennt diesen Vorgang Verkohlung. Die organischen Körper enthalten ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff und häufig auch Stickstoff, welche Bestandteile bei der Verkohlung flüchtige Verbindungen geben und entweichen, während der grösste Teil des Kohlenstoffes und alle nichtflüchtigen Stoffe, welche man im gewöhnlichen Leben Asche nennt, zurückbleiben. Wird die Verkohlung der organischen Körper bei Abschluss der Luft in Apparaten vorgenommen, welche die Aufnahme der flüchtigen Zersetzungsprodukte gestatten, so heisst der Vorgang trockene Destillation.

Je nach dem Körper, der zur Herstellung der Kohle diente, unterscheidet man verschiedene Arten von Kohle. Die wichtigeren derselben sind:

α) Holzkohle wird durch Glühen von Holz unter beschränktem Luftzutritt in den sogenannten Meilern, Figur 14, erhalten. Die Holzscheite werden dicht geschichtet und oben mit Erde bedeckt; für den Zutritt der Luft sind nur enge Kanäle gelassen.

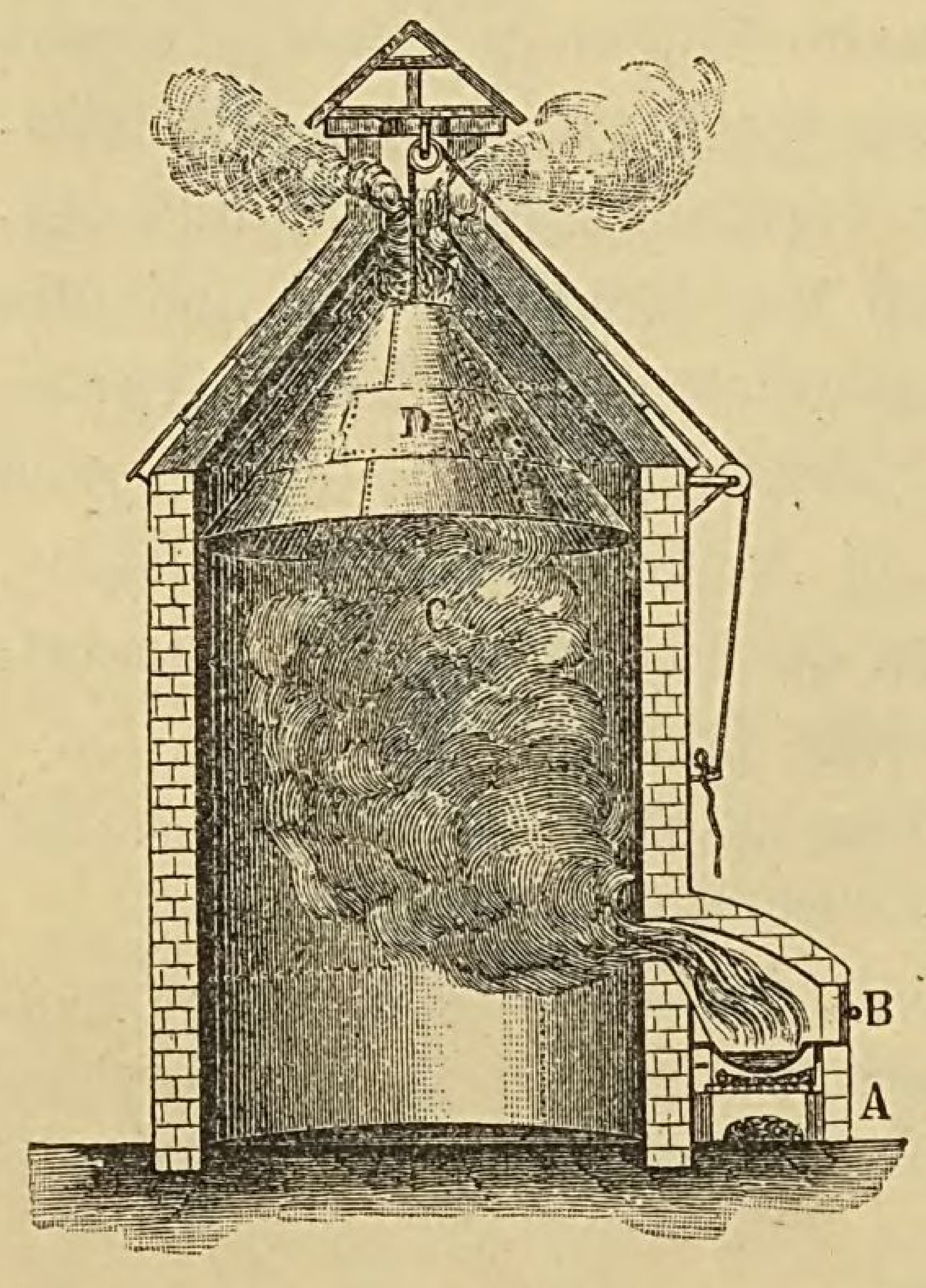
Figur 14.



β) Tierkohle, welche entweder durch Glühen von Blut (Blutkohle) oder Knochen (Knochenkohle, Beinschwarz) in verschlossenen Gefässen dargestellt wird. Letztere dient als schwarze Farbe und zur Bereitung der Wichse.

γ) Russ (Kienruss, Lampenruss) entsteht bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffreicher Körper. Man verbrennt Öl oder Harz bei mangelndem Luftzutritt auf einem flachen Herde und leitet den Rauch in eine cylindrische Kammer, deren oberer kegelförmiger Teil auf seiner Innenseite einen kegelförmigen Mantel von Metallblech trägt. Dieser Mantel lässt sich durch Vermittelung von Stricken und Rollen heben und senken. Beim Senken kratzt derselbe den Russ von den Wänden ab, so dass sich derselbe auf dem Boden ansammelt (Figur 15). Der Russ ist die reinste amorphe Kohle und wird zur Bereitung der Tusche, zur Darstellung der Druckerschwärze und der schwarzen Anstrichfarben verwendet.

Figur 15.



δ) Gaskohle entsteht durch Zersetzung der bei der Gasfabrikation entstehenden kohlenstoffhaltigen Gase und findet sich an der inneren Wand der Gasretorten als dicke Kruste. Sie ist eine grauschwarze poröse Masse und wird zu den Kohlenspitzen bei dem elektrischen Lichte gebraucht.

ε) Koks nennt man die Kohlen, welche beim Glühen der Steinkohlen zurückbleiben und welche daher hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation erhalten werden.

Holzkohle und Tierkohle sind vor den anderen Arten der Kohle dadurch ausgezeichnet, dass sie infolge ihrer Porosität ein sehr grosses Volumen von Gas zu absorbieren und verdichten vermögen. Die Holzkohle besitzt diese Eigenschaft in höherem Grade als die Tierkohle. Sie besitzen ferner, besonders die Tierkohle, die Eigenschaft, gewisse Stoffe, als vorzüglich Riech- und Farbstoffe, Bitterstoffe, Salze etc. aus ihren Lösungen auf sich niederzuschlagen. Diese Eigenschaften der Kohle machen dieselbe zu einem schätzbaren Desinfektionsmittel (Trinkbarmachen verdorbenen Wassers durch sogenannte Kohlenfilter), und zu einem kräftigen Entfärbungsmittel. Die Unveränderlichkeit der Kohle hat Veranlassung gegeben, Pfähle, die in die Erde kommen, an ihrer Oberfläche vorher zu verkohlen und dadurch vor zu rascher Zerstörung zu schützen. Endlich ist noch hervorzuheben die Wichtigkeit der Holzkohle, und auch der Braun- und Steinkohle als Brennmaterial und als allgemeines Reduktionsmittel.

Der Kohlenstoff ist von den ältesten Zeiten her bekannt.

Verbindungen.

Der Kohlenstoff verbindet sich direkt nur mit Sauerstoff, Schwefel und Wasserstoff. Die Zahl seiner Verbindungen ist grösser als die aller anderen Elemente. Im folgenden sollen nur die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen und von den zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff nur zwei, das Methan, CH_4, und das Äthylen, C_2H_4, besprochen werden, alle übrigen bleiben der organischen Chemie vorbehalten.

Sumpfgas oder **Methan** (Grubengas, Methylwasserstoff, leichter Kohlenwasserstoff), CH_4. Dasselbe bildet sich bei der trockenen Destillation und der Fäulnis organischer Körper. Mithin ist es ein Gemengteil der Gase, welche bei der trockenen Destillation von Holz und Steinkohlen entstehen, gleichwie es in Sümpfen, Kloaken u. s. w. sich häufig in Blasen entwickelt. In manchen Steinkohlenflötzen ist es in Spalten eingeschlossen und dringt beim Anhauen derselben hervor, macht die Luft unatembar oder entzündet sich gar an dem nackten Flämmchen des Bergmanns. In reinem Zustand erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen von Calciumacetat mit Calciumhydroxyd:

$$Ca(C_2H_3O_2)_2, + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,CH_4.$$

Das Sumpfgas ist ein farb- und geruchloses, sehr schwer kondensierbares Gas vom V. G. 8. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit wenig leuchtender, bläulicher Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Mit 2 Volumen Sauerstoff oder 10 Volumen Luft gemischt und angezündet, explodiert es sehr heftig. Man nennt solche Mischungen schlagende Wetter oder feurige Schwaden. Noch immer geschehen aus diesem Grunde in Steinkohlengruben Unglücksfälle, wiewohl die Sicherheitslampe (siehe Seite 99) dagegen schützt. Mit Sauerstoff oder Luft gemischt, kann das Sumpfgas ohne Nachteil eingeatmet werden. In Wasser ist es wenig löslich.

Äthylen oder **Äthan** (ölbildendes Gas, schwerer Kohlenwasserstoff), C_2H_4. Dasselbe findet sich gemischt mit Methan in den Steinkohlengruben. Es bildet sich bei der trockenen Destillation organischer Körper, sowie beim Verbrennen von Wachs und Stearin, Öl etc. und ist ein Hauptbestandteil der Flamme aller Leuchtmaterialien. Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Tl. Alkohol mit 5 Tln. Schwefelsäure,

wobei letztere dem Alkohol die Elemente von einem Molekül Wasser entzieht:

$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

Das Äthylen ist ein farbloses, schwer condensierbares, ätherisch riechendes Gas von dem V.-G. 14. Es ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit hellleuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Mit 3 Vol. Sauerstoff oder 15 Vol. Luft gemengt und angezündet, verbrennt es unter ebenso heftiger Explosion, wie das Knallgas. Es kann nicht eingeatmet werden und wirkt auch positiv schädlich. Von Wasser wird es in geringer Menge aufgelöst. Das Äthylen ist ein Hauptbestandteil des Leuchtgases und bedingt hauptsächlich die Leuchtkraft desselben.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff vereinigt sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, zu Kohlenoxyd, CO, und Kohlensäureanhydrid, CO_2.

Kohlensäureanhydrid, CO_2 und **Kohlensäure**, H_2CO_3. Die Auflösung des Kohlensäureanhydrids in Wasser, gewöhnlich kohlensaures Wasser genannt, schmeckt säuerlich und färbt Lackmus schwach rot. Wir dürfen daher annehmen, dass in dieser Lösung Kohlensäure ($CO_2 + H_2O = H_2CO_3$) enthalten ist. Dieselbe ist indessen so wenig beständig, dass sie für sich nicht dargestellt werden kann, indem sie mit grösster Leichtigkeit wieder in Wasser und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Wenn der Kürze halber von Kohlensäure gesprochen wird, so ist immer nur das Anhydrid gemeint.

Kohensäureanhydrid findet sich frei in der atmosphärischen Luft (3 bis 4 Vol. in 10,000 Vol.), und in Wasser gelöst in allen Quell-, Mineral- und Fluss-Wässern. In grosser Menge entwickelt es sich an unzähligen Stellen aus dem Erdinnern, so in der Hundsgrotte bei Neapel, in der Dunsthöhle bei Pyrmont, bei Eger in Böhmen u. s. f. Es entsteht beim Verbrennen von Kohle und kohlenstoffhaltigen Körpern (allen gewöhnlichen Heiz- und Leuchtmaterialien), ferner bildet es sich beim Atmen der Menschen und Tiere, sowie bei der Gährung, Verwesung und Fäulnis oranischer Körper. Um es darzustellen, zersetzt man ein kohlensaures Salz, z. B. Calciumkarbonat (Marmor, Kreide) mit einer Säure:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

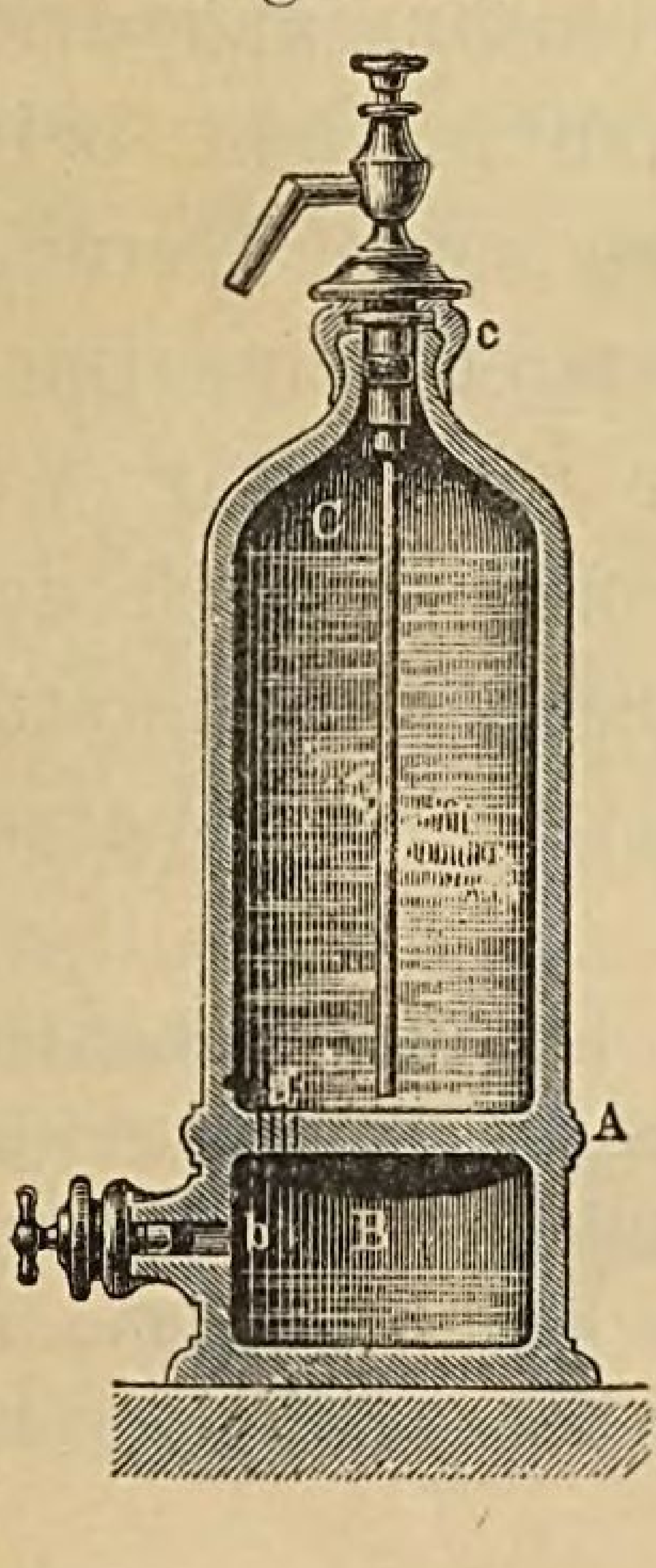
Das Kohlensäureanhydrid ist ein farbloses Gas von schwach

säuerlichem Geschmack und stechendem Geruch. Sein V.-G = 22 (gegen Luft = 1,5); man kann es in der Luft gerade wie eine Flüssigkeit von einem Gefäss in das andere giessen. Auf $^1/_{30}$ seines Volums (bei 0°) zusammengedrückt, wird es flüssig und ist in diesem Zustande leichter wie Wasser. Das flüssige Kohlensäureanhydrid wird jetzt im grossen dargestellt und unter einem Druck von 50 Atmosphären in cylindrische schmiedeiserne Flaschen von 8—10 kg Inhalt gepresst, und zur Herstellung der Mineralwässer, sowie zum Abziehen und Ausschenken des Bieres benutzt. Öffnet man den Hahn einer solchen Flasche, so wird durch die rasche Verdunstung des flüssigen Kohlensäureanhydrids soviel Wärme gebunden, dass ein Teil desselben erstarrt und in Form weisser Schneeflocken niederfällt. Lässt man das Kohlensäureanhydrid dabei in einen Tuchbeutel einströmen, so sammelt sich das feste Kohlensäureanhydrid im Beutel, ein anderer Teil entweicht gasförmig durch die Poren des Beutels. Das feste Kohlensäureanhydrid verdunstet, ohne vorher zu schmelzen, da sein Schmelz- und Siedepunkt bei fast derselben Temperatur, —78°, liegen. Mit Alkohol oder Äther gemischt, stellt es eine kräftige Kältemischung dar.

Kohlensäureanhydrid ist nicht brennbar, das Verbrennen nicht unterhaltend und nicht atembar. Menschen und Tiere ersticken sehr schnell in ihm, auch schon, wenn die Luft nur mit wenigen Prozenten Kohlensäureanhydrid gemischt ist.

Wegen seiner Schwere sammelt sich Kohlensäureanhydrid häufig am Boden solcher Räume an, in denen Gährungsprozesse vor sich gehen, als in Wein- und Bierkellern, ferner in Kloaken und auch in Brunnen, und bewirkt hier häufig Erstickung von Menschen. Man sollte deshalb solche Räume, bevor man hineinsteigt, untersuchen, ob sie Kohlensäureanhydrid enthalten, also ein Licht hineinhalten, dessen Verlöschen das Kohlensäureanhydrid anzeigt, und dann dasselbe durch starken Luftzug oder durch Hineinwerfen oder Hineinhalten von in Kalkmilch getauchten Strohbündeln entfernen.

Figur 16.



Das Kohlensäureanhydrid wird vom Wasser absorbiert, und zwar nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Vol. Wasser 1 Vol. Kohlensäureanhydrid (unter gewöhnlichem Luftdruck) auf. Unter dem Druck von 2, 3....n Atmosphären ist die aufgelöste Menge auch

1 Vol., allein dasselbe hat das 2, 3 . . . n fache Gewicht von jenem. Solches Wasser hat einen angenehmen Geschmack und reagiert sauer. Unter stärkerem Druck mit Kohlensäureanhydrid gesättigt, verliert es beim Aufhören des Drucks den Überschuss des Gases unter Schäumen (Moussieren). Solche unter stärkerem Druck entstandene Auflösungen von Kohlensäureanhydrid sind die natürlichen Kohlensäuerlinge (Selters, Ems, Bilin etc.) Champagner, Bier. Im kleinen stellt man künstliche Säuerlinge und moussierende Getränke in dem sogenannten Liebigschen Gaskrug, Figur 16, im grossen in eigens konstruierten Apparaten dar.

Kohlensäureanhydrid wird von allen Säuren aus seinen Verbindungen unter Aufbrausen ausgetrieben.

Kohlenoxyd, CO, kommt in der Natur nicht vor. Es wird erhalten durch Erhitzen von krystallisierter Oxalsäure, $H_2C_4O_4 . 2 aq.$, mit Schwefelsäure. Die Schwefelsäure entzieht der Oxalsäure allen Wasserstoff in Form von Wasser, worauf dieselbe in Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid zerfällt:

$$H_2C_2O_4 . 2 aq. + H_2SO_4 = (H_2SO_4 . 3 aq.) + CO_2 + CO.$$

Will man das Kohlenoxydgas rein erhalten, so leitet man das Gasgemenge durch eine Lösung von Natriumhydroxyd, welche das Kohlensäureanhydrid absorbiert. Man kann das Kohlenoxyd auch erhalten durch Glühen von Kohle in Kohlensäureanhydrid, wobei 1 Vol. Kohlensäureanhydrid 2 Vol. Kohlenoxydgas gibt ($CO_2 + C = 2 CO$).

Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas, vom V.-G. = 14, weit schwieriger als Kohlensäureanhydrid verdichtbar. Es verbrennt mit blassblauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid. Es unterhält das Verbrennen und Atmen nicht, wirkt beim Einatmen sogar positiv schädlich und ist wegen seiner Geruchlosigkeit ein gefährliches Gift. In geringen Mengen eingeatmet, verursacht es Kopfschmerz, der sich bei der Einatmung von grösseren Mengen steigert, Bewusstlosigkeit und endlich den Tod herbeiführt. Es ist infolge seines Bestrebens Sauerstoff aufzunehmen, ein energisches Reduktionsmittel. Von Wasser wird es in geringer Menge absorbiert.

Das Kohlenoxyd bildet sich überall da, wo Kohle bei unzureichendem Luftzutritt verbrennt oder Kohlensäureanhydrid über glühende Kohlen streicht. Auf letztere Weise entsteht Kohlenoxyd bei der gewöhnlichen Verbrennung, sobald die verbrennenden Kohlen eine ziemlich dicke Schicht bilden, zu welcher die Luft nur von unten her Zutritt hat. Der Sauerstoff der Luft

bildet bei der Berührung der glühenden Kohlen der unteren Schichten Kohlensäureanhydrid, welches in den oberen Schichten zu Kohlenoxyd reduziert wird. Von dem Kohlenoxydgas rührt das Unwohlsein, Kopfweh her, wenn Arbeiter längere Zeit in einem Lokale sich aufhalten müssen, in dem sich Öfen mit glühenden Kohlen befinden. Daher kommen auch die Erstickungsfälle durch sogenannten „Kohlendunst", wenn an einem Ofen die Klappe zugedreht wird, ehe die Kohlen verbrannt sind, weil in diesem Falle der Luftzug, also das Hinzukommen von genügendem Sauerstoff, sowie das Entweichen des Kohlenoxydgases in den Schornstein verhindert wird.

Kohlensulfid oder **Schwefelkohlenstoff**, CS_2, erhält man, indem man in einem Porzellanrohr Kohlen zum Glühen erhitzt und nun Schwefeldampf darüber leitet. Es ist eine farblose, dünnflüssige, stark lichtbrechende, unangenehm lauchartig riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit, deren V.-G. = 1,27, Siedepunkt = 46° ist. Sie ist unlöslich in Wasser, unter welchem man sie aufbewahrt. Mit Alkohol und Äther ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Der Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid. Er ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor und manche organische Verbindungen, z. B. Fette. Man wendet ihn deshalb zum Ausziehen der Öle aus ölhaltigem Samen an; ferner dient eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff zum Vulkanisieren oder Schwefeln von Kautschuk.

Erkennung. Steinkohle, Braunkohle und die organischen Körper geben mit Kupferoxyd erhitzt Kohlensäureanhydrid, das in Kalkwasser eine Trübung erzeugt. Kohlensäureanhydrid erkennt man daran, dass es Kalkwasser durch Bildung von Calciumkarbonat trübt. Die löslichen Karbonate geben mit Bariumsalzen einen weissen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag. Alle Karbonate entwickeln, mit Säure übergossen, unter Aufbrausen Kohlensäureanhydrid.

Anhang zu Kohlenstoff.

1. Leuchtgas und Heizgas.

Leuchtgas nennt man ein durch trockene Destillation von Steinkohlen Holz, Torf, Harz und anderen kohlenstoffreichen Stoffen erhaltenes Gasgemenge, welches die Fähigkeit besitzt, angezündet mit leuchtender Flamme zu brennen. Als Material zur Gasfabrikation dienen am häufigsten die Steinkohlen. Unterwirft man dieselben der trocknen Destillation, so entstehen vier verschiedene Produkte: 1. Koks, welche in der Retorte zurückbleiben, 2. Teer, eine braune dickflüssige Flüssigkeit, welche Kohlenwasserstoffe, Basen und Säuren enthält, 3. Ammoniakwasser, welches als Hauptbestandteile Ammoniumkarbonat und Ammoniumsulfid enthält und 4. Leuchtgas, ein Gemenge verschiedener Gase und Dämpfe.

Das aus Steinkohlen erzeugte rohe Leuchtgas enthält:

1. leuchtende Bestandteile oder Lichtgeber: Äthylen, Acetylen und Dämpfe von Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphthalin etc.),

2. verdünnende Bestandteile oder Lichtträger: Sumpfgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoff,

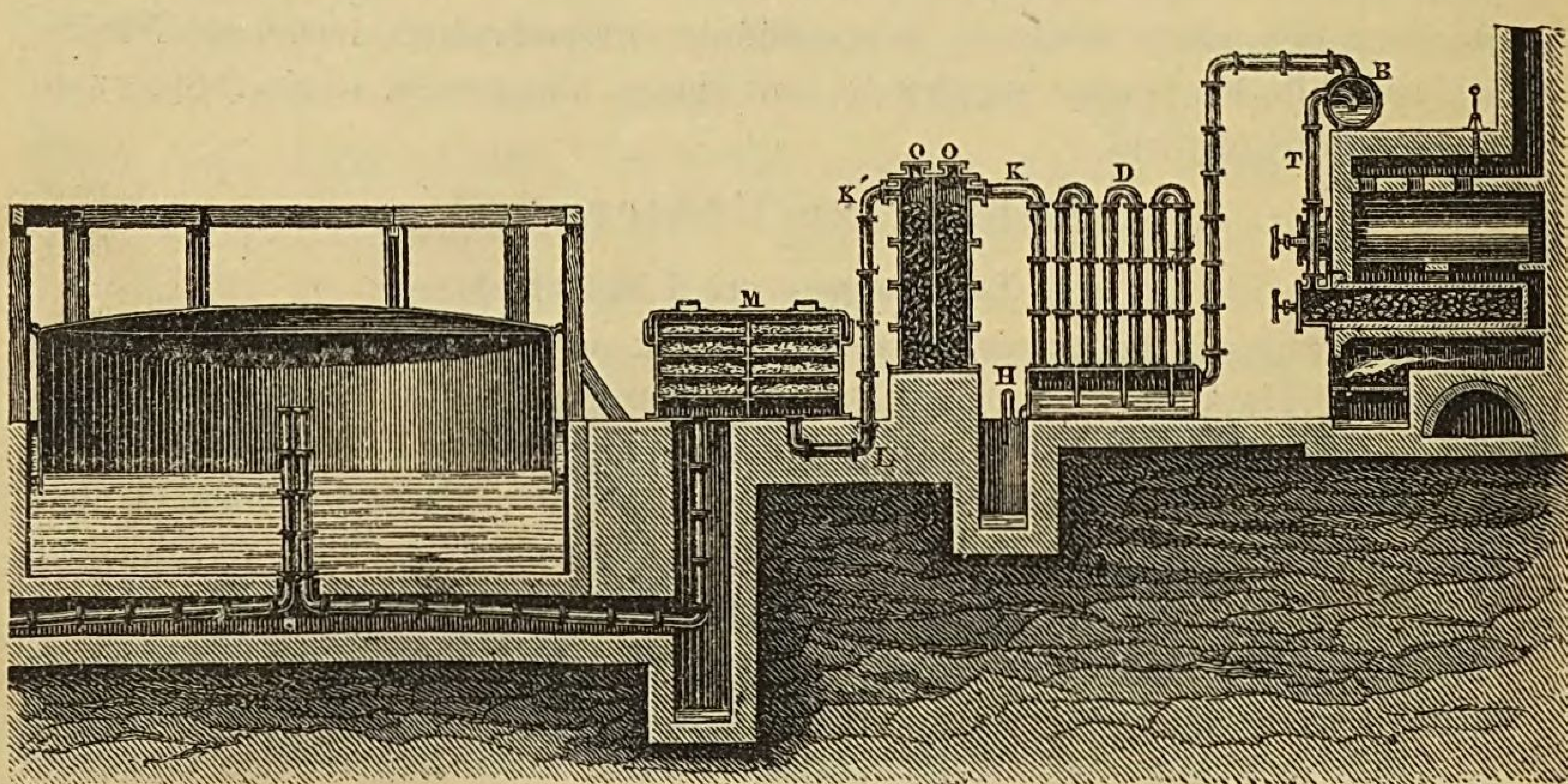
3. verunreinigende Bestandteile: Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlensäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid, Schwefelkohlenstoff, und Wasserdämpfe.

Das Leuchtgas verdankt seine Leuchtkraft also lediglich der Gegenwart von Äthylen und den Dämpfen der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe, welche zusammen etwa 3 bis 10 Vol.-Proz. des Gases betragen. Sumpfgas, Kohlenoxydgas und Wasserstoff, welche direkt zur Lichtentwicklung nicht beitragen, dienen als Verdünnungsmittel der gas- und dampfförmigen schweren Kohlenwasserstoffe und bringen durch die hohe Temperatur, die sie beim Verbrennen erzeugen, den aus letzteren ausgeschiedenen Kohlenstoff zum Glühen. Hiernach hat der Reinigungsprozess des Leuchtgases auf die Beseitigung der unter 3. genannten Verunreinigungen hinzuwirken.

Fig. 17 und 18 stellen die wichtigsten Teile eines Gasbereitungsapparates dar. In einem Ofen sind mehrere oval cylindrische Retorten aus Eisen oder Thon eingemauert, in denen die Steinkohlen erhitzt werden. Die Retorten Fig. 18, A sind am hinteren Ende verschlossen und vorn mit einer eisernen Armatur B versehen, welche vermittelst Klammerhaken an die Retorte angeschraubt werden kann. Diese Armatur trägt das Gasleitungsrohr E und kann durch eine Eisenplatte C mittelst einer Schraube D verschlossen werden. Jede Retorte A wird nach Entfernung der Platte C mit Steinkohlen beschickt, rasch verschlossen und anfangs gelinde, später stärker bis zur Rotglut erhitzt.

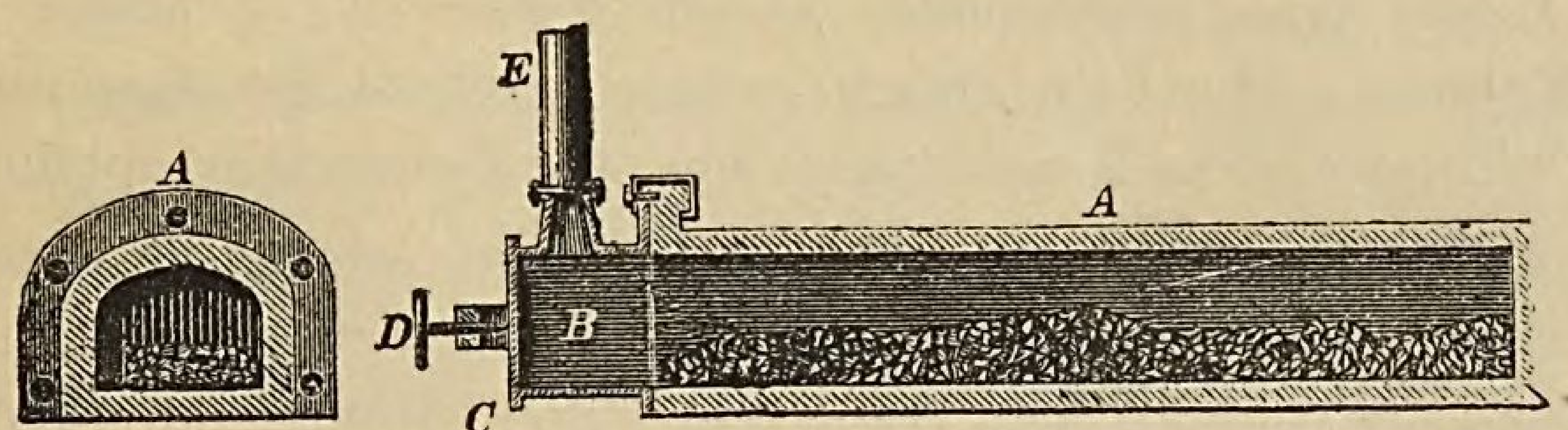
Die flüchtigen Destillationsprodukte gehen nun zunächst durch die Aufsteigröhren Fig. 17, T in die Vorlage oder Hydraulik B, in welcher sich

Figur 17.



Teer und Teerwasser verdichten, die in die Teerzisterne abgeleitet werden. Von dem nachfolgenden Gas gedrängt, entweichen die flüchtigen Destillationsprodukte, welche in der Vorlage nicht verdichtet wurden, durch das Leitungsrohr in den Verdichter oder Kondensator D und von hier durch das Rohr K in den Wascher oder Skrubber OO. Dieser ist ein 3 bis 4 m hoher Cylinder, der mit Koksstücken gefüllt und oben mit einer Vorrichtung versehen ist, durch welche fortwährend kaltes Wasser fliesst. Das Gas passiert die zwischen den Koksstücken bleibenden Zwischenräume, und geht gewaschen durch das Rohr K'L in den Reiniger. Durch diesen Waschprozess wird das Gas von einem Teile der durch Wasser absorbierbaren Gase (Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Schwefelwasserstoff) befreit; die letzten Überreste von Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid müssen aber auf chemischem Wege beseitigt werden. Dies geschieht in den Reinigern M, viereckigen, eisernen Kästen, in welchen teils ein Gemenge von pulverisierten Eisenerzen (Raseneisenstein) und Sägespänen, teils gelöschter Kalk auf Hürden ausgebreitet ist. Nachdem das Gas durch das Eisenerz von Schwefelwasserstoff befreit ist, leitet man es durch einen mit Kalk beschickten Kasten, um das Kohlensäureanhydrid zu entfernen.

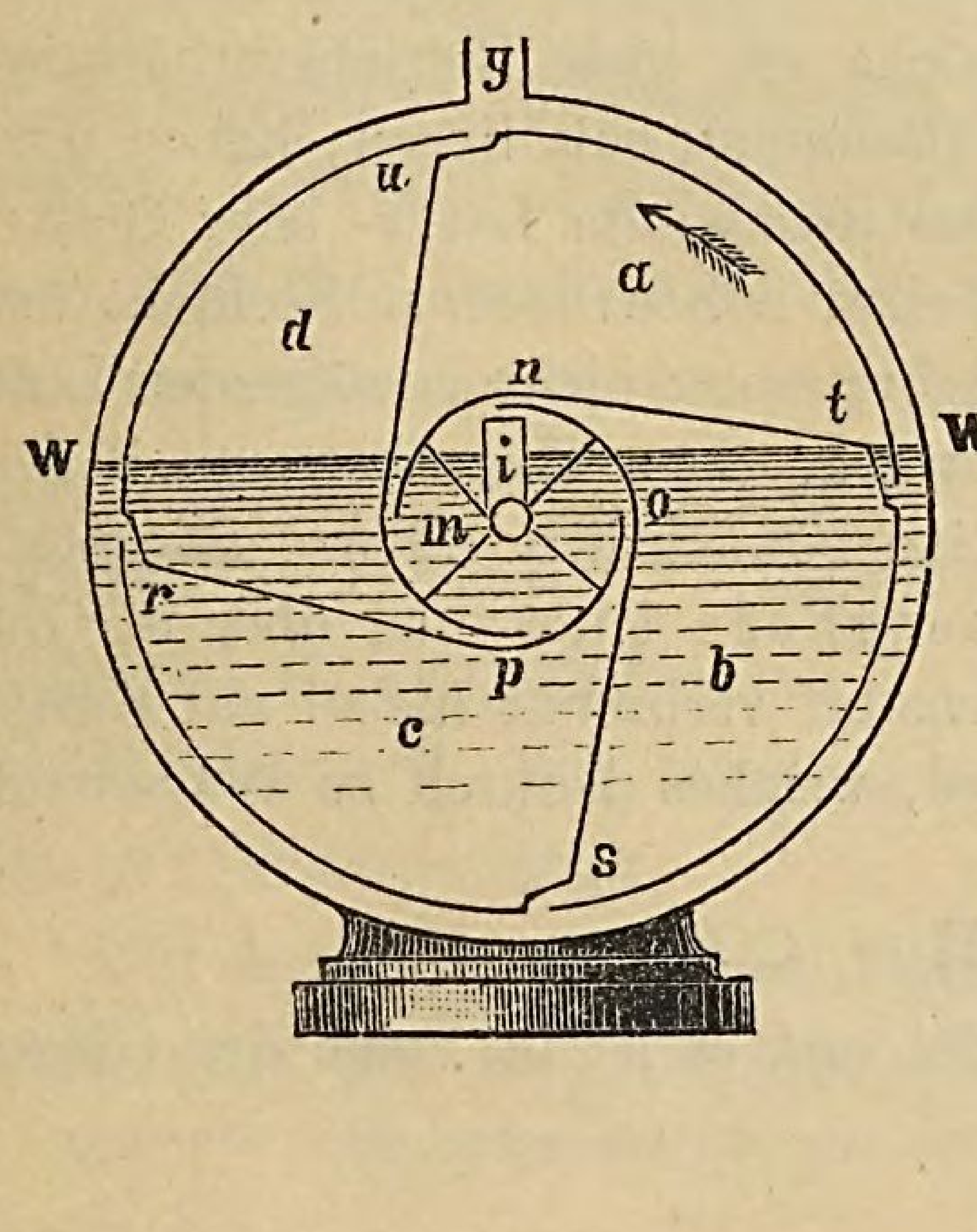
Figur 18.



Das gereinigte Gas tritt durch das Zuleitungsrohr L' in den Gasbehälter S eine aus Eisenblech gefertigte, in Wasser tauchende Glocke, und von da aus durch das Ableitungsrohr endlich in die sogenannte Leitung, d. i. ein vielfach verzweigtes Röhrensystem, welches die einzelnen Teile der Stadt mit Gas versorgt.

Um die auf einer Gasanstalt produzierte, sowie die einem Konsumenten gelieferte Gasmenge zu ermitteln, wendet man sogenannte Gasuhren oder Gaszähler an. Figur 19 mag dazu dienen, uns die Einrichtung dieser höchst sinnreichen Apparate zu erläutern. In einem cylinderförmigen Gefässe, welches bis zur Linie W W mit Wasser gefüllt ist, bewegt sich eine in vier Kammern, a, b, c, d geteilte Trommel, welche noch eine cylinderförmige Abteilung in der Mitte besitzt. Die Kammern a, b, c, d stehen einerseits durch die schlitzförmigen Öffnungen t, u, r, s mit dem Raume zwischen der Trommel und dem äusseren Gehäuse in Verbindung, andererseits durch die ähnlichen Öffnungen m, n, o, p mit dem inneren Raume. Die Schlitze sind so angebracht, dass sich niemals diejenigen zwei, welche zu einer Kammer gehören, gleichzeitig

Figur 19.



ausserhalb des Wassers befinden können. Jede Kammer überspannt deshalb nahezu einen Halbkreis von einer Öffnung bis zur anderen. Das Gas strömt durch ein in der Achse des Cylinders angebrachtes Rohr i, welches oben über dem Wasserspiegel mündet, in die innere Abteilung ein. Die Trommel dreht sich um eine Achse, deren Lager einerseits an der äusseren Trommelwand, andererseits an diesem Eintrittsrohr befestigt ist. Das Gas tritt bei der abgebildeten Stellung der Trommel aus dem Rohre i durch den Schlitz n in die Abteilung b und bringt vermöge seines Druckes die Trommel in der Richtung von rechts nach links zur Drehung, wobei das Wasser durch den Schlitz s ausfliesst. Ist eine Drehung von 90° vollendet, so taucht der Schlitz n in das Wasser und der Schlitz o tritt an die Stelle von n, das Gas tritt durch o in die Abteilung c, u. s. w. Das in der Abteilung d enthaltene Gas tritt durch den Schlitz u in den Zwischenraum zwischen der Trommel und dem Gehäuse und aus diesem durch das Rohr g aus dem Gasmesser aus. Die Zählung der durchgegangenen Anzahl Kubikfusse geschieht durch Zeiger (auf Zifferblätter), welche ihre Bewegung von der Achse der Trommel aus empfangen. Die Menge Gas, welche eine Gasuhr registriert, ist ausser von dem Inhalte der Kammern von dem Drucke, unter welchem das Gas durch die Uhr getrieben wird, von dem Wasserstande und der Temperatur abhängig.

Beim Gebrauch des Gases ist vor allem darauf zu sehen, dass beim Löschen der Flamme, welches durch Entziehung des Gaszuflusses mittelst Schliessung des Hahnes geschieht, kein Hahn ganz oder teilweise offen bleibt, indem sonst das Gas unverbrannt ausströmt und sich mit der Luft mischt. Dieses Gemisch wirkt beim Einatmen schädlich, bei längerem Einatmen sogar tötlich und explodiert bei Annäherung eines Lichtes. Wird eine Gasausströmung bemerkt, so ist das sicherste Mittel gegen Unfälle, alsbald den Haupthahn zu schliessen, Fenster und Thüren zu öffnen, um die Luft zu erneuern, vorher aber durchaus nicht mit einem brennenden Licht den Raum zu betreten.

Von den Nebenprodukten der Gasfabrikation dienen die Koks als Brennmaterial, das Ammoniakwasser zur Darstellung von Ammoniumsalzen und der Teer zum Anstreichen und zur Anfertigung der Dachpappe, sowie zur Darstellung seiner einzelnen Bestandteile (Benzol, Paraffin, Phenol, Anilin u. s. w.).

Heizgas. Die grossen Vorteile, welche für viele Betriebsverhältnisse in der Verwendbarkeit eines gasförmigen Brennmaterials liegen, haben dazu geführt, eigene Heizgase herzustellen. Das sogenannte Luft- oder Generatorgas erhält man durch Aufschichten einer hohen Brennstoffschicht und Hindurchleiten einer zur vollständigen Verbrennung nicht genügenden Luftmenge d. h. durch unvollständige Verbrennung. Der Hauptbestandteil desselben ist Kohlenoxyd, verdünnt durch eine beträchtliche Menge Stickstoff. Zur Herstellung des sogenannten Wassergases leitet man über in Glut befindliche Kohle Wasserdampf. Der Kohlenstoff verbrennt hiebei auf Kosten des Sauerstoffes des Wassers zu Kohlenoxyd, welches dadurch zu Wasserstoff reduziert wird:

$$H_2O + C = 2H + CO.$$

Dieses Gas enthält nur brennbare Gase und es ist in Folge der Gegen-

wart von Wasserstoff und der Abwesenheit nicht brennbarer, nur verdünnend wirkender Gase die Verbrennungswärme oder Wärmeleistung desselben eine viel grössere wie beim Luftgas. Nachstehende Formeln, welche die annähernde Zusammensetzung und die Verbrennung der beiden Gase nebeneinanderstellen, lassen ersehen wie gross der Unterschied der verdünnenden Stickstoffmengen in beiden Fällen ist:

$$(2\,CO + 8\,N) + 2\,O + 8\,N = 2\,CO_2 + 16\,N$$

$$(H_2 + CO) + 2\,O + 8\,N = CO_2 + H_2O + 8\,N.$$

Da zur Zersetzung des Wassers viel Wärme erforderlich ist, so erzeugt man Heizgas auch in der Weise, dass man die Herstellung des Wassergases von Zeit zu Zeit durch die Herstellung von Luftgas in demselben Gaserzeugungsapparate unterbricht oder in die Gaserzeuger Luft und Wasserdampf gleichzeitig einleitet, und nennt diese Mischung von Luft- und Wassergas Halbwassergas.

2. Verbrennungsprozess.

(Heizung und Beleuchtung.)

Unter Verbrennung (im engeren Sinne) versteht man, wie bereits erwähnt wurde, die unter Licht- und Wärmeentwickelung erfolgende Vereinigung eines Stoffes mit Sauerstoff. Es kommen hierbei drei Köper in Betracht: derjenige Körper, welcher sich mit dem Sauerstoff verbindet, der brennbare Körper, der Sauerstoff oder Verbrennungsunterhalter und drittens der entstehende zusammengesetzte Körper, das Verbrennungsprodukt. Letzteres ist immer schwerer als der verbrannte Körper und zwar um den Betrag des aufgenommenen Sauerstoffes. Alle drei Körper nennt man, so lange sie glühend (d. h. warm und leuchtent) sind, Feuer.

Der Grad der Erwärmung, welcher erforderlich ist, damit ein Körper verbrenne, wird Entzündungstemperatur, die bei der Verbrennung erzeugte Wärme, Verbrennungswärme und die Temperatur, welche jedes Molekül des Verbrennungsprodukts besitzt, Verbrennungstemperatur genannt. Phosphor z. B. muss auf 60°, Schwefel auf 260°, Holz auf 400° und Eisen bis zur Weissglut erhitzt werden, damit es sich entzündet. Je feiner verteilt ein Körper ist, um so niedriger liegt seine Entzündungstemperatur. Feinverteiltes Eisen (aus Eisenoxyd mittels Wasserstoff reduziert) z. B. entzündet sich an der Luft von selbst oder ist, wie man zu sagen pflegt, selbstentzündlich oder pyrophorisch.

Bei den gewöhnlichen Brennmaterialien ist die Entzündungstemperatur um so niedriger, die Verbrennungstemperatur um so

höher, je mehr Wasserstoff dieselben enthalten, umgekehrt bei grösserem Gehalte an Kohlenstoff.

Bei den meisten Verbrennungen geht die Verbrennungswärme der eben entstandenen Moleküle des Verbrennungsprodukts zum Teil zu den nächsten Molekülen des brennbaren Körpers über, und erhitzt diese auf die Entzündungstemperatur, wodurch es sich erklärt, dass es meistens hinreicht, nur einigen Molekülen des brennbaren Körpers die entsprechende Entzündungstemperatur mitzuteilen, worauf dann allmählich auch die übrigen Moleküle des brennbaren Körpers scheinbar ohne mitgeteilte Entzündungstemperatur zur Verbrennung gelangen. Ein angezündeter Span Holz z. B. brennt fort, wenn man ihn so hält, dass die neben den brennenden Holzteilchen liegenden nicht brennenden Teile durch die Flamme, d. h. durch die gasförmigen Verbrennungsprodukte auf die Entzündungstemperatur erhitzt werden. Dreht man den Span um, so dass die Flamme oben ist und die neben den brennenden Teilen liegenden Holzteilchen nicht berühren kann, so löscht er aus.

Die Körper verbrennen in der Luft langsamer und mit niedrigerer Verbrennungstemperatur als in Sauerstoff, weil in diesem Falle die bei der Verbrennung entwickelte Wärme nicht nur die Temperatur des entstandenen Verbrennungsproduktes, sondern auch die Temperatur des in der Luft enthaltenen Stickstoffs zu erhöhen hat.

In gewissen Fällen, bei den sogenannten langsamen Verbrennungen (Verwesung, Atmen) der Körper, ist die Wärme- und Lichtentwicklung nicht direkt wahrnehmbar. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die Intensität der Wärme oder die Menge, welche sich in einer gegebenen Zeit und auf einem gegebenen Raum entwickelt, bei der langsamen Verbrennung eine sehr geringe ist. Unter günstigen Umständen können wir jedoch die bei der langsamen Verbrennung auftretende Wärme- und Lichtentwickelung auch wahrnehmen.

Bringt man z. B. eine Spirale von dünnem Platindraht, welche glühend gemacht wurde, schnell in ein Glas, welches ein wenig Äther oder heissen Alkohol enthält, so oxydieren sich die mit Luft gemengten Dämpfe dieser Substanzen auf der Oberfläche des Metalles und erhalten dadurch das Metall rotglühend. — Lässt man Phosphor an der Luft liegen, so wird er langsam oxydiert und leuchtet im Dunkeln. Ebenso leuchtet verwesendes, d. h. sich langsam mit Sauerstoff verbindendes Holz im Dunkeln.

Beim Verbrennen der verschiedenen Körper in der Luft bemerkt man an den sich darbietenden Erscheinungen einen wesentlichen Unterschied; die einen verbrennen nämlich mit, die anderen dagegen ohne Flamme. Eine Flamme ist ein verbrennen-

der gasförmiger Körper und es können deshalb nur gasförmige Körper und solche feste und flüssige Körper mit Flamme verbrennen, deren Entzündung bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher dieselben sich in Gas oder Dampf verwandeln (Schwefel, Phosphor, Alkohol, Petroleum) oder bei welcher dieselben gasförmige Zersetzungsprodukte bilden (Öle, Fette, Holz); alle übrigen verbrennen nur unter Erglühen (Holzkohle, Koks, Eisen). Dass die Flamme ein brennender Gasstrom ist, ersieht man, wenn man in das innere einer Kerzenflamme ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr hält. Die aus der Spitze entweichenden Gase lassen sich entzünden und geben eine Flamme von der Form einer Kerzenflamme.

Soll eine Verbrennung unterbrochen, d. h. ein Feuer ausgelöscht werden, so kann dies entweder dadurch geschehen, dass man den ferneren Zutritt des Sauerstoffs oder der Luft verhindert, oder dass man dem brennenden Körper die Entzündungstemperatur entzieht.

Auf der ersten Art des Auslöschens beruht das Auslöschen durch Bedecken des brennenden Körpers mit Erde und Sand oder, wenn derselbe sich in einem Gefäss befindet, durch Bedecken mit einem Brette oder Metallbleche, durch Verdrängen des Sauerstoffes durch Gase, die das Brennen nicht unterhalten können, z. B. Schwefligsäureanhydrid, Kohlensäureanhydrid (Extincteure, Feuerlöschdosen).

Auf der zweiten Art des Auslöschens beruht das Auslöschen durch ein Drahtnetz. Hält man ein Drahtnetz in eine Lichtflamme, so brennt letztere nur unterhalb des Drahtnetzes, während oberhalb desselben die unverbrannten Gase wie nach dem Auslöschen des Lichtes aufsteigen, weil den Gasen, welche die Flamme bilden, durch das Drahtnetz so viel Wärme entzogen wird, dass ihre Temperatur bis unter den Punkt sinkt, bei welchem sie sich mit Sauerstoff verbinden können.

Die Davysche Sicherheitslampe zur Verhinderung der Explosionen in Steinkohlengruben ist eine sehr nützliche Anwendung dieser Eigenschaft des Drahtnetzes. Bei dieser Lampe ist die Flamme mit einem dichten Drahtnetz umgeben, so dass die Luft nur Zutritt hat, nachdem sie das Drahtnetz passiert. Kommt man mit einer solchen Lampe in einen Raum, welcher ein explosives Gasgemenge, z. B. Sumpfgas und Luft enthält, so gelangt natürlich das explosive Gemenge ganz ungehindert in das Innere der Lampe, entzündet sich hier an der Lampenflamme und brennt mit blauer Flamme. Diese Flamme pflanzt sich aber nicht nach aussen fort, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Drahtnetzes so sehr abgekühlt wird, dass sie erlischt. Beträgt das Sumpfgas nur den 12. Teil des Luftvolumens, so sieht man in der blauen Flamme noch deutlich die Kerzenflamme. Letztere ist nicht mehr sichtbar, wenn das Gas den 5. oder 6. Teil ausmacht. Ist

endlich das Sumpfgas in solcher Menge vorhanden, dass es den 3. Teil des Luftvolumens bildet, so löscht die Flamme aus. Sobald der Arbeiter in der Lampe durch Veränderung des Lichtes das Vorhandensein von Sumpfgas wahrgenommen hat, hat er sich schleunigst zu entfernen.

Eine andere Art der Unterbrechung einer Verbrennung durch Entziehen der Entzündungstemperatur besteht darin, dass man die Verbrennungsprodukte mit irgend einem fremden Körper sich mengen lässt. So besteht Ausblasen einer Lichtflamme in einer Zuführung von kalter Luft zu den entstehenden Verbrennungsprodukten. Ferner vermag besonders das Wasser einem anderen Körper eine grosse Menge von Wärme zu entziehen, indem es sich in Dampf verwandelt. Hierauf beruht das Ausgiessen oder Ausspritzen, die gewöhnliche Methode Feuer zu löschen.

Heizung. Die Heizung hat die Aufgabe, durch die Verbrennung von brennbaren Körpern in geeigneten Feuerstätten (Öfen) möglichst viel Wärme, sowie einen möglichst hohen Wärmegrad zu entwickeln und diese Wärme mit dem geringsten Verlust ihrer Bestimmung zuzuführen. Die brennbaren Körper, welche sich zu Heizzwecken eignen, heissen Brennstoffe (Brennmaterialien) oder Heizstoffe. Die wichtigsten davon sind: Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Koks und Anthracit.

Der Werth eines Brennstoffes ist wesentlich von der in Wärmeeinheiten angegebenen Wärmemenge (Heizkraft) abhängig, welche bei seiner Verbrennung frei wird. Eine Wärmeeinheit (W. E.) ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, 1 kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen. So genügt z. B. die bei der Verbrennung von 1 kg Kohlenstoff frei werdende Wärme, um 8080 kg Wasser von 0° auf 1° oder 808 kg von 0° auf 10° zu erwärmen.

Von den Elementen, welche die Brennstoffe zusammensetzen, sind es der Kohlenstoff und Wasserstoff, welche brennbar sind und den Wert der Brennstoffe bedingen. Der Wasserstoff und oft noch ein Teil des Kohlenstoffs müssen aber nach Verhältnis des Sauerstoffgehaltes des Brennstoffes als schon verbrannt betrachtet werden, da sich der Sauerstoff der Brennmaterialien ohne wesentliche Wärmeabgabe als Wasser und Kohlensäureanhydrid abscheidet. So sind z. B. 44 Teile Sauerstoff im stande, 5,5 Teile Wasserstoff zu verbrennen; völlig trockenes Holz welches aus 49,5% Kohlenstoff, 5,5% Wasserstoff, 44% Sauerstoff und 1% Asche besteht, enthält demnach nur 49,5 Proz. Kohlenstoff als brennbare Substanz. Bei gleichem Gehalte an Kohlen- und Wasserstoff wird also beim Verbrennen derjenige Brennstoff eine grössere Verbrennungswärme entwickeln, welcher weniger Sauerstoff enthält.

Das im Brennstoff bereits vorhandene, sowie das während der Verbrennung sich aus dem Wasserstoff und Sauerstoff bildende Wasser nimmt einen Teil der Wärme zu seiner Verdampfung in Anspruch, welcher der Benutzung entzogen wird. Aus diesem Grunde ist es von Vorteil, die Heizstoffe in möglichst trockenem Zustande zu verwenden, was man durch Trocknen an der Luft (lufttrocken) oder durch künstliche Wärme (Dörren) zu erreichen sucht.

Die Heizanlagen oder Öfen, welche zur Erzeugung und Benutzung der Wärme dienen, haben eine unendliche Mannichfaltigkeit von Formen, je nach dem der Zweck bald auf hohe Hitzgrade oder Intensität der Wärme,

oder auf Quantität der Wärme bei mässigen Hitzgraden geht und das eine oder andere bald mehr durch Flammfeuer, bald mehr durch Glutfeuer erreicht wird.

In den meisten Heizanlagen finden sich 3 Teile: der Feuerraum oder die Feuerung, der Heizraum und die Esse (Schornstein oder Kamin).

Der Feuerraum dient zur Erzeugung der Wärme durch Verbrennung eines Brennstoffs; der Heizraum als Ort, wo die erzeugte Wärme ihre Benutzung findet. Bei den meisten Öfen ist der Feuerraum mittelst eines durchbrochenen Bodens oder Rostes in eine obere und in eine untere Abteilung geteilt; eine obere, worin sich der Brennstoff befindet, und eine untere als Aschenfall. Die Luft tritt durch den Aschenfall ein, streicht aufwärts durch den Rost in den aufgeschichteten Brennstoff und geht von da als Feuerluft durch den Heizraum in die Esse.

Die Esse ist ein verschieden hoher über dem Verbrennungsraume befindlicher senkrechter oder schräg aufsteigender Kanal, welcher die Bestimmung hat, die heissen Verbrennungsgase abzuleiten und die zur Speisung des Feuers erforderliche Luft zuzuführen, mithin die Bewegung der frischen Luft zu dem Feuer hin und die der verbrauchten von dem Feuer weg zu bewerkstelligen. Die Bewegung der Luft in der Esse ist jederzeit eine Wirkung ihrer Erwärmung, eine Folge einer Erhöhung ihrer Temperatur über die der äusseren Luft. Die kalte Esse ist mit einer Luftsäule erfüllt, welche einer Luftsäule von gleichem Umfange ausserhalb das Gleichgewicht hält. Wird die Luft im Innern erwärmt, so dehnt sie sich aus und wird dadurch leichter, was notwendig eine Gleichgewichtsstörung zur Folge hat. Wenn ein Kamin von 50 m Höhe und 1 qm Querschnitt, also 50 cbm Inhalt, mit Luft von 15° C. erfüllt ist, so wiegt diese 61,5 kg, mit Luft von 100° C. 47,5 kg, also in diesem Falle um 14 kg weniger. Dieser Unterschied im Gewicht bedingt das Übergewicht oder den Druck, mit welchem die äussere Luft in die Esse strömt. Dieses Übergewicht ist um so grösser, je höher und weiter die Esse und je grösser der Temperaturunterschied der Luft in der Esse gegen die äussere Luft ist. Die Zugkraft einer Esse, d. h. die Quantität Luft, welche sie in der Zeiteinheit dem Feuer zuführt, ist von jenem Übergewicht abhängig und kann also durch Erhöhung und Erweiterung der Esse und durch Steigerung der Temperatur der Verbrennungsluft bis zu einer gewissen Grenze vergrössert werden.

Da jeder Ofen dazu bestimmt ist, die Wärme der Feuergase zur Benutzung zu bringen, so führt man diese so lange an den zu erwärmenden Gegenständen vorüber, bis dieser Zweck erreicht ist. Nach dem vorher Ausgeführten darf die Wärmeentziehung jedoch nie soweit gehen, dass die in die Esse tretenden Gase bis zur äusseren Lufttemperatur abgekühlt werden. Die Esse muss also unter allen Umständen mitgeheizt werden, und die hierzu nötige Wärmemenge (gewöhnlich $^1/_4$ der erzeugten Gesamtwärme) geht für die direkte Benutzung verloren. Reicht die Esse zur Erzeugung einer hohen Temperatur nicht aus, so bedient man sich zu diesem Behufe verschieden konstruierter Gebläse-Vorrichtungen, welche Luft in den Verbrennungsraum und zwischen die Brennstoffteilchen einpressen und so eine raschere Verbrennung berbeiführen.

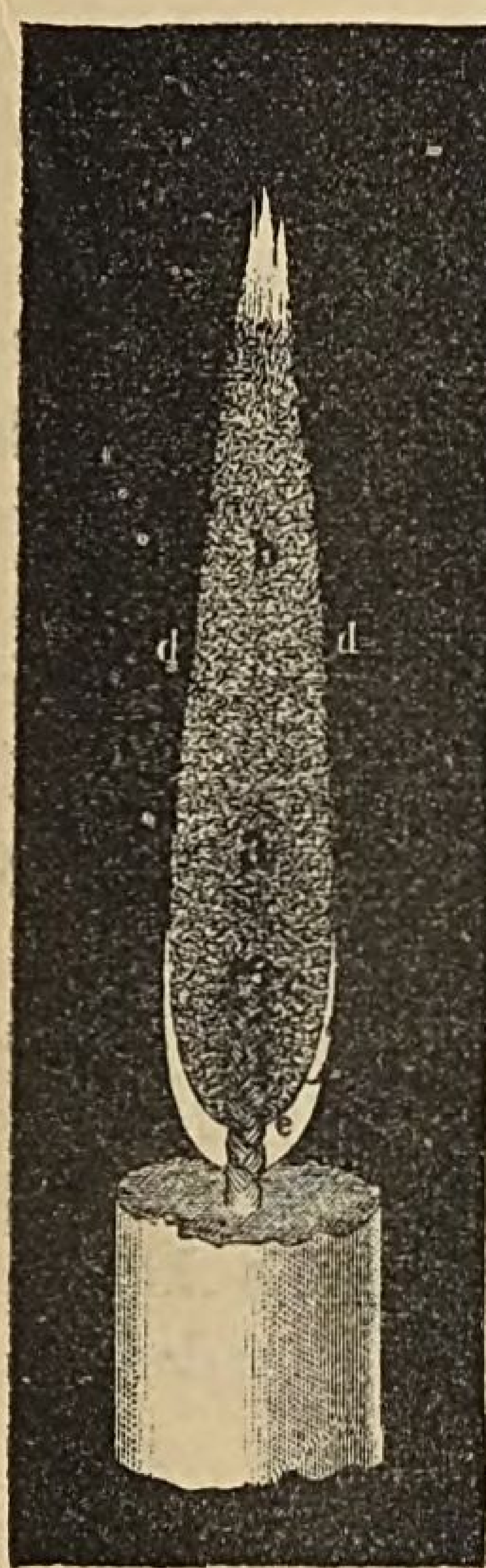
Beleuchtung. Alle Körper besitzen die Eigenschaft bei höheren Tempe-

raturen Licht zu entwickeln oder zu erglühen, aber nur bei den festen Körpern ist die Lichtentwicklung für die künstliche Beleuchtung genügend. Das Leuchten einer zur künstlichen Beleuchtung dienenden Flamme rührt daher stets von der Gegenwart eines festen Körpers her. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Alkohol geben nichtleuchtende Flammen, weil ihre Verbrennungsprodukte gasförmig sind. Hingegen leuchten die Flammen von Phosphor und Magnesium, weil in ihnen die festen Verbrennungsprodukte (P_2O_5, MgO) zum Weissglühen erhitzt werden. Auch die nichtleuchtenden Flammen verwandeln sich in leuchtende, wenn man in ihnen einen festen Körper zum Glühen erhitzt. Hält man z. B. in eine Wasserstoffgasflamme eine Spirale von Platindraht oder einen Kohlensplitter, oder bläst man Kohlenpulver durch dieselbe, so leuchtet sie stark. Bei der künstlichen Beleuchtung kommt in der Regel Kohlenstoff in Anwendung; derselbe wird entweder durch den galvanischen Strom erhitzt (elektrische Beleuchtung) oder aus einem Strom von brennenden Kohlenwasserstoffgasen in feinzerteiltem Zustande (Russ) ausgeschieden und im Laufe der Verbrennung des Gasstromes zum Glühen gebracht. Die Brennstoffe, welche sich zu der letzteren, der gewöhnlichen Art von Beleuchtung, eignen, heissen Leuchtstoffe oder Leuchtmaterialien. Die wichtigsten davon sind: Talg, Wachs, Stearinsäure, Paraffin, fette Öle, Petroleum und Leuchtgas. Verbrennen dieselben, so wird ihr Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid, ihr Wasserstoff zu Wasser oxydiert. Ehe aber diese sich bilden, entstehen, wenn sie nicht schon vorhanden sind, wie dies bei den gasförmigen Leuchtstoffen der Fall ist, gasförmige Verbindungen, unter denen die Kohlenwasserstoffe die erste Stelle einnehmen. Diese aber zerfallen in der Rotglühhitze in Sumpfgas und Kohlenstoff ($C_2H_4 = CH_4 + C$), in der Weissglühhitze in Wasserstoff und Kohlenstoff ($C_2H_4 = 4\,H + 2\,C$).

Betrachten wir eine Kerzenflamme. Nähert man dem freien Dochtende einer Kerze (Talg-, Stearin-, Wachskerze etc.) einen brennenden Körper, so schmilzt das den Docht durchtränkende Leuchtmaterial, zersetzt sich und liefert Kohlenwasserstoffgase, die sofort Feuer fangend den Docht als „Flamme“ umhüllen. Indem nun am oberen Ende der Kerze fortwährend neue Anteile Leuchtmaterial geschmolzen und durch Vermittlung des Dochtes in das Bereich stärkerer Hitze geführt werden, lässt sich die Spitze des Dochtes einer stets sich neu füllenden Gasretorte vergleichen, welche durch die umgebende Flamme geheizt einen ununterbrochenen Gasstrom erzeugt, und der Flamme stets neue Nahrung gibt. An der Kerzenflamme lassen sich nun deutlich vier Teile unterscheiden: a (Figur 20) ein nichtleuchtender dunkler Kern, welcher den Docht c umgibt; b die ihn nach oben umgebende eigentlich leuchtende gelbweisse Hülle, e die ihn nach unten umgebende prachtvoll lasurblaue Hülle; und d d der den ganzen Flammenkörper umgebende äusserst schwach leuchtende und kaum sichtbare sogenannte Schleier. Die Verbrennung der rings um den Docht sich entwickelnden gas- und dampfförmigen Leuchtstoffe geschieht in dem unteren Teil der Flamme in anderer Weise als in dem oberen. In dem unteren Teile ist der Zudrang der Luft mehr gegen die Axe der Flamme gerichtet, darum am mächtigsten und zugleich die Temperatur die niedrigste. Die brennbaren Gase

mischen sich daher an dieser Stelle erst mit Luft, ehe sie verbrennen; sie verbrennen, bevor die zum Leuchten unentbehrliche Ausscheidung von Kohlenstoff stattgefunden, gleich im ganzen zu Kohlenoxyd. Dies ist die Gegend des blauen Saumes e. Der dunkle Kern a enthält die noch unverbrannten gas- und dampfförmigen Leuchtstoffe. In dem denselben umgebenden hellleuchtenden Mantel b ist die Temperatur bereits so hoch, dass die Kohlenwasserstoffe in ihre Bestandteile Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallen. Da die Flamme kein undurchdringlicher Körper ist, sondern die Luft von aussen herein diffundieren lässt, so wird in diesem Teile der Flamme ein Teil des ausgeschiedenen Kohlenstoffs, der stets früher verbrennt als der Wasserstoff, zu Kohlenoxyd verbrannt, und durch die dabei erzeugte, sowie durch die vom äusseren Teile der Flamme (Schleier) zugeleitete Wärme der übrig bleibende Teil des Kohlenstoffs zum Glühen gebracht. Die Temperatur des Innern der Flamme und des Mantels nimmt natürlich nach oben stark zu, und daher ist der leuchtende Teil, in welchem der Kohlenstoff durch die Hitze ausgeschieden wird, unten bei c eine dünne Hülle des dunklen Kegels, weiter oben aber, wo die Temperatur, bei welcher die Kohlenwasserstoffe in ihre Bestandteile sich spalten, sich bis in die Mitte erstreckt, erfüllt er das gesamte Innere, weshalb man hier eine massive leuchtende Flamme hat.

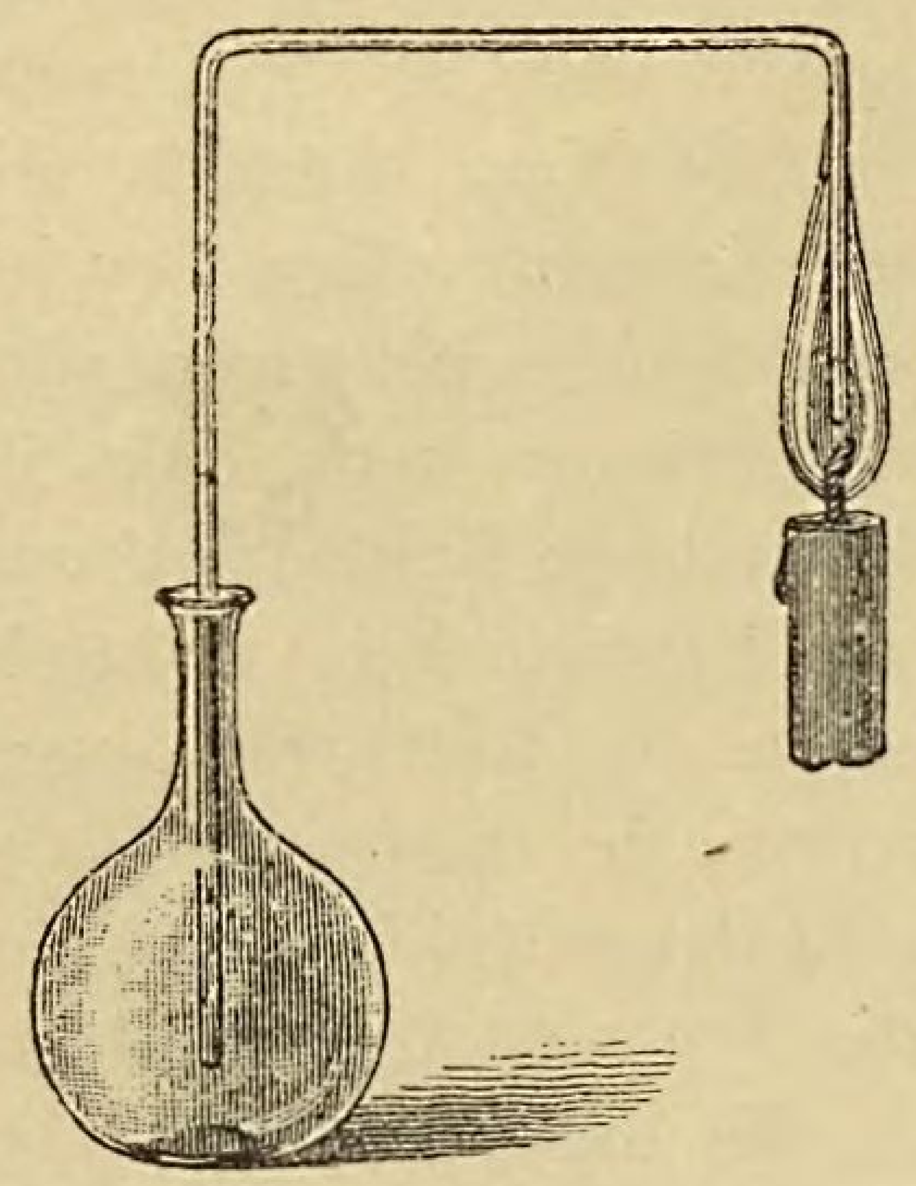
Figur 20.



An seiner inneren Seite, wo der leuchtende Mantel an den dunklen Kern grenzt, ist derselbe reduzierend (Reduktionsflamme), nach aussen, wo er an den Schleier grenzt, oxydierend (Oxydationsflamme). An dieser Seite ist es, wo der sämtliche ausgeschiedene Kohlenstoff zunächst zu Kohlenoxyd verbrennt. Der eigentliche Herd der Verbrennung ist der Schleier dd, der den Flammenkörper allseitig umgibt: im Schleier treffen die brennbaren sehr heissen Gase aus den inneren Regionen, vorzüglich Kohlenoxyd und Wasserstoff, bei sehr hoher Temperatur auf den frisch zutretenden Sauerstoff und verbrennen zu Kohlensäureanhydrid und Wasser. Insofern in ihm nur Gase und keine festen Körper brennen, ist seine Lichtstärke verschwindend; er ist dagegen der heisseste Teil der Flamme. Dass der dunkle Kern a aus noch unzersetzten, nicht leuchtenden, die ihn umgebende Hülle b aber aus zum Teil zersetzten, ausgeschiedenen Kohlenstoff mit sich führenden, also leuchtenden gas- und dampfförmigen Kohlenwasserstoffen besteht, lässt sich ersehen wenn man mit Hilfe einer zweischenkelig gezogenen Glasröhre, Figur 21, die Gase in untergestellten Flaschen auffängt.

Die Lichtstärke einer Flamme ist stets von zwei Bedingungen abhängig; von der Zusammensetzung der brennenden Gase und von der Speisung mit Luft. Je reicher der brennende Gasstrom an schweren Kohlenwasserstoffen, die in der Hitze reichlich Kohlenstoff ausscheiden, ist, desto grösser ist die Lichtstärke der Flamme.

Figur 21.



Was die Speisung mit Luft betrifft, so bedarf jeder brennende Gasstrom zu seiner Verbrennung, um die grösstmögliche Quantität Licht zu erzeugen, ein bestimmtes Quantum Luft. Ein Zuviel hierin wirkt ebenso nachteilig wie ein Zuwenig.

Ist der Luftzutritt zu einer Lichtflamme zu gering, so tritt eine unvollständige Verbrennung der Gase ein, die durch Verbrennung erzeugte Hitze nimmt ab und der ausgeschiedene Kohlenstoff wird nicht zum Weissglühen gebracht. Die Flamme brennt in diesem Falle mit rötlichem Lichte. Bei noch weiterer Abnahme der Luftzufuhr bleibt ein Teil des abgeschiedenen Kohlenstoffs unverändert, er wird nicht weiter oxydiert, sondern wird mit der Flamme emporgerissen und bewirkt das Russen derselben.

Wird umgekehrt der Luftzutritt durch künstliche Mittel über ein gewisses Mass verstärkt, oder werden die Gase vor der Verbrennung mit Luft gemischt, wie dies beim Bunsenschen Brenner geschieht, so vermindert sich der leuchtende Teil, bis die ganze Flamme blau brennt. Es herrschen dann in der ganzen Flamme dieselben Bedingungen, wie sonst in dem Fusse derselben.

Silicium. Kiesel. $Si^{IV} = 28$ (28,3).

Vorkommen. Das Silicium gehört zu den verbreitetsten Stoffen, doch findet es sich in der Natur nirgends im elementaren Zustande, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäureanhydrid oder mit Sauerstoff und Metallen als kieselsaure Salze oder Silikate. Diese Verbindungen setzen an manchen Teilen unseres Planeten ausschliesslich, an anderen teilweise die Erdkruste zusammen. Auch im Pflanzen- und Tierorganismus ist es in geringerer Menge enthalten.

Quarz, SiO_2. Seine Krystalle gehören dem hexogonalen Systeme an und bestehen gewöhnlich in einer Kombination des hexagonalen Primas mit der hexagonalen Pyramide; die Flächen des Primas zeigen in der Regel parallele Querstreifen, die der Pyramiden dagegen sind glatt, Ausserdem findet er sich in Pseudomorphosen, als Versteinerungsmaterial und in derben Massen. Er hat muschligen bis unebenen Bruch, ist farblos, oft aber grau, gelb etc. gefärbt, glasglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig: H. 7; V.-G. 2,6; v. d. L. unschmelzbar, in Wasser und Säuren (Flusssäure ausgenommen) und auch in heisser Kaliumlauge unlöslich.

Man unterscheidet zahlreiche Varietäten:

Bergkrystall ist wasserheller Quarz. Abgerieben in Flüssen als Gerölle führt er den Namen Rheinkiesel; es sind trübe abgerundete Stücke von Bergkrystall, die aber durch Schleifen durchsichtig und wasserhell werden. Bräunlich gefärbter Bergkrystall heisst Rauchtopas, violetter Amethyst.

Gemeiner Quarz, meist grau, gelblich, weisslich etc., durchscheinend bis undurchsichtig. Man unterscheidet: Milchquarz, milchweiss; Rosenquarz, rosenrot; Prasem, lauchgrün, mit Strahlstein gemengt; Avanturin; gelblich oder rötlich braun, durch beigemengte Glimmerschuppen flimmernd, Eisenkiesel, durch Eisenoxyd und Eisenhydroxyd gelb oder rot gefärbt, u. a. m.

Dichter Quarz, Bruch muschlig, durchscheinend bis undurchsichtig. Man unterscheidet: Jaspis, durch Eisenoxyd rot oder durch Eisenhydroxyd gelb und braun gefärbt. Hornstein, gewöhnlich von grauer oder brauner Farbe, kommt derb, in Kugeln und häufig als Versteinerungsmaterial, zumal als versteinertes Holz (Holzstein) vor. Chalcedon ist verschieden gefärbt. Der rote Chalcedon wird Carneol, der apfelgrüne Chrysopras, der lauchgrüne mit roten Flecken Heliotrop, der weiss- und braungestreifte Onyx genannt. Feuerstein ist grau bis schwarz, an den Kanten durchscheinend, findet sich meist in knolligen Stücken, vorzüglich im Kreidegebirge. Achat ist ein wechselndes Gemenge von Chalcedon, Jaspis, Amethyst und anderen Varietäten des Quarzes. Er findet sich eingewachsen in kugeligen Stücken, den sogenannten Achatmandeln.

Der Quarz ist das verbreitetste Mineral, welches teils als eigene Gebirgsart, teils als wesentlicher Gemengteil mehrerer Gebirgsarten (Granit, Gneis, Glimmerschiefer) auftritt, die Hauptmasse der Sandsteine bildet, oder in losen Körnern als Sand an vielen Punkten die Oberfläche der Erde bedeckt.

Der Bergkrystall und die schön gefärbten Abänderungen des gemeinen und dichten Quarzes werden zu Schmuck-, Ring-, Petschaftssteinen und verschiedenen Ziergeräten, der Achat noch ausserdem zu Reibschalen für chemische Laboratorien verarbeitet. Der dichte Quarz dient zu Bau-, Mühl- und Schleifsteinen, zur Bereitung des Glases und Porzellans, der Sand als Zusatz zum Mörtel, als Formsand u. s. w.

Opal, SiO_2 + 2 bis 13 Proz. Wasser, amorph, kommt derb und eingesprengt, in knolligen, stalaktitischen, nieren- oder traubenförmigen Massen vor, besitzt muschligen bis unebenen Bruch, ist farblos und mannigfach gefärbt, glas- oder fettglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig, spröde; H. 5,5 bis 6,5; V.-G. 1,9 bis 2,3; v. d. L. verliert er Wasser, ist aber unschmelzbar, in heisser Kaliumlauge löslich.

Varietäten sind: Edler Opal, milchweiss, zum Teil gelblich mit lebhaftem Farbenspiel, halbdurchsichtig bis durchscheinend.

Glasopal (Hyalith), wasserhell, glasglänzend, meist als rindenartiger Überzug in traubigen und stalaktistischen Massen vorkommend.

Gemeiner Opal, verschieden gefärbt, fettglänzend, halbdurchsichtig bis undurchsichtig, oft als Versteinerungsmittel, besonders von Holz (Holzopal).

Kieselsinter, weiss oder grau, tropfsteinartig, ein Produkt der heissen Quellen auf Island.

Hieher gehören ferner Polierschiefer, Trippel, Schwimm- und Saugkiesel, Kieselgur etc., wesentlich aus Kieselsäure bestehende Bildungen von erdiger, poröser, lockerer und festerer Beschaffenheit und weisslichen Farben.

Der schönste edle Opal findet sich eingesprengt in Trachytgesteinen bei Czerwenitza in Ungarn; die übrigen Varietäten auf Klüften vieler Gesteine, vorzüglich in Schlesien und Ungarn, Island und Faröerinseln. Der edle Opal ist ein sehr geschätzter Edelstein, die übrigen Varietäten finden eine ähnliche Anwendung wie die dichten Quarze. Trippel und Polierschiefer dienen zum Schleifen, Kieselgur als schlechter Wärmeleiter, Putzmittel, sowie als Packmaterial.

Darstellung und Eigenschaften. Das Silicium wird durch Glühen von Natriumfluorid mit Natrium erhalten:

$$Na_2SiFl_6 + 4Na = 6NaFl + Si.$$

Das so dargestellte Silicium ist ein amorphes, glanzloses, braunes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu Kieselsäureanhydrid verbrennt. Schmilzt man ein inniges Gemenge von Natriumsiliciumfluorid, Natrium und Zink, so erhält man krystallisiertes Silicium. Dasselbe bildet schwarze, glänzende Oktaeder von dem V. G. 2,5, welche sehr hart und selbst in Sauerstoff unverbrennbar sind.

Das amorphe Silicium wurde 1823 von Berzelius entdeckt, das krystallisierte 1856 von Deville dargestellt.

Verbindungen.

Kieselsäureanhydrid, SiO_2 und **Kieselsäure**, H_4SiO_4. Kieselsäureanhydrid, im gewöhnlichen Leben Kieselerde genannt, kommt krystallisiert als Quarz und amorph als Opal vor. Künstlich erhält man es durch Glühen der Kieselsäure als ein weisses, rauh anzufühlendes, geschmackloses Pulver, welches sich gegen Wasser und Säuren wie Quarz verhält.

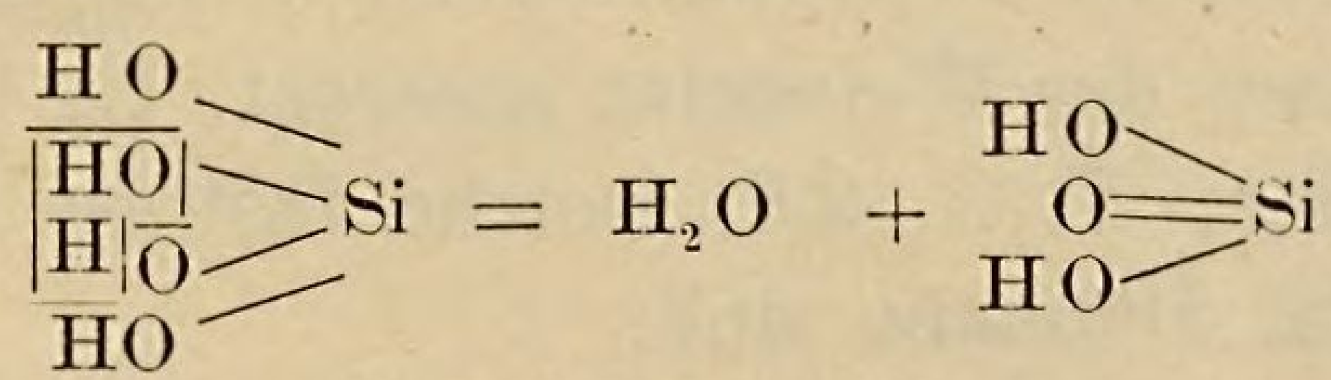
Die normale Kieselsäure konnte noch nicht rein erhalten werden, weil sie beim Trocknen schon Wasser verliert. In Verbindung mit Wasser erhält man sie durch Zersetzung von Natriumsilikat (Wasserglas) mit Salzsäure als gallertartige Masse, welche zu einem weissen Pulver, der Anhydrosäure, $H_4Si_3O_8$, eintrocknet und beim Glühen in Wasser und Kieselsäureanhydrid zerfällt. Zersetzt man eine sehr verdünnte Wasserglaslösung durch eine Säure, so entsteht kein Niederschlag; die Kieselsäure ist also (wahrscheinlich als normale Säure) im Wasser etwas löslich und geht beim Trocknen in unlösliche Anhydrosäure über. Da die Kieselsäure in Wasser löslich ist, so ist sie in vielen Quell- und Brunnenwässern, allerdings nur in sehr geringen Mengen, enthalten. Lebende organische Körper nehmen aus dem Wasser und der Erde Kieselsäure in sich auf und so findet sich dieselbe besonders in Gräsern, Schachtelhalmen, in den Federn und Haaren, in den Panzern der Kieselalgen (Diatomeen) u. s. w. Sie ist eine sehr schwache Säure, der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids wegen aber zersetzt sie als solches in der Hitze viele Salze, selbst Salze mit starken Säuren, wie die Sulfate und Phosphate, unter Entwicklung der betreffenden Anhydride.

Die Kieselsäure besitzt die Fähigkeit, sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit Basen zu Salzen verbinden zu können. Man unterscheidet Orthosilikate, Metasilikate und Polysilikate.

Die Orthosilikate werden von der normalen Kieselsäure, H_4SiO_4, abgeleitet:

M'_4SiO_4 Orthosilikate.

Den Metasilikaten liegt eine für sich noch nicht dargestellte Anhydrosäure, die Metakieselsäure, zu grunde, welche durch Austritt von 1 Molekül Wasser aus der normalen Kieselsäure entstanden ist:



M'_2SiO_3 Metasilikate.

Die Metasilikate sind die zahlreichsten und man bezeichnet sie deshalb kurzweg als Silikate.

Die Polysilikate sind Salze, bei denen man bei der Mehrzahl die zugehörige Säure nicht kennt:

$M'_{4n-2m}Si_nO_{4n-m}$ Polysilikate.

Die Polysilikate werden nach der Zahl der darin enthaltenen Siliciumatome Di-, Tri-, Tetra- u. s. w. Silikate genannt. Die bekanntesten sind: $M'_2Si_2O_5$; $M'_4Si_3O_8$; $M'_2Si_3O_7$.

Die Silikate sind mit Ausnahme der Alkalisilikate in Wasser unlöslich. Die durch Säuren nicht zersetzbaren Silikate werden durch Glühen mit den Hydroxyden oder Karbonaten der Alkali- und Alkalierdmetalle in den löslichen Zustand übergeführt, welche Operation man das Aufschliessen der Silikate nennt.

Erkennung. Die im Wasser löslichen und die durch Salzsäure zersetzbaren Silikate scheiden auf Zusatz von Salzsaure gelatinöse Kieselsäure aus, die nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockene, sich nicht in Salzsäure löst. Kieselsäureanhydrid und die durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silikate werden nach dem Aufschliessen mit Natriumkarbonat an der Unlöslichkeit des abgeschiedenen Kieselsäureanhydrids in Salzsäure erkannt. Vor dem Lötrohr mit Phosphorsalz behandelt, werden sie nicht gelöst und man sieht in der sonst klaren Glasperle das Kieselsäureanhydrid als schwammige Masse (Kieselskelett) herumschwimmen.

§ 26. **Borgruppe.**

Das Bor nimmt eine Ausnahmestellung ein. Einerseits, besonders im freien Zustande, ist es dem Kohlenstoff und Silicium sehr ähnlich, andererseits gleicht es, namentlich in seinen Verbindungen, dem Beryllium und Aluminium.

Bor. $B''' = 11$ (10,9).

Das Bor kommt in der Natur nur wenig verbreitet und nie frei vor, sondern stets verbunden mit Sauerstoff als Borsäure (Sassolin) oder als Natriumborat (Tinkal oder Borax). Es wird durch Glühen von Borsäureanhydrid mit Natrium erhalten:

$$2\,B_2O_3 + 3\,Na = 3\,NaBO_2 + B.$$

Das Bor ist ein amorphes, grünlich braunes, unschmelzbares Pulver, welches an der Luft erhitzt zu Borsäureanhydrid verbrennt. Man erhält es krystallisiert, wenn man das amorphe Bor mit Aluminium der Weissglut aussetzt. Es bildet monokline Oktaeder von dem V.-G. 2,6, welche fast so hart und lichtbrechend, wie der Diamant sind.

Das amorphe Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy in England und Gay-Lussac und Thenard in Frankreich entdeckt, das krystallisierte 1856 von Deville dargestellt.

Borsäureanhydrid, B_2O_3 und **Borsäure,** H_3BO_3. In vulkanischen Gegenden vorzugsweise in Toscana und den liparischen Inseln, entweichen aus der Erde fortwährend heisse Gas- und Dampfströme (Fumarolen), welche Borsäure in geringer Menge enthalten. Diese Borsäure konzentriert sich in den um die Mün-

dung der Gasströme sich bildenden Ansammlungen von Wasser (laguni, Sümpfe) und wird hieraus durch Verdampfen des Wassers als rohe Borsäure erhalten, welche man durch abermaliges Krystallisieren reinigt. Im kleinen gewinnt man die Borsäure, indem man Borax in heissem Wasser auflöst und zu dieser Lösung Chlorwasserstoffsäure zusetzt, bis die Flüssigkeit Lakmuspapier stark rötet.

Die Borsäure bildet tafel- oder schuppenförmige Krystalle, welche sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösen. Ihre Auflösung rötet nur schwach Lackmuspapier, bräunt aber Kurkumapapier. Die löslichen Basen haben ebenfalls die Eigenschaft, Kurkumapapier zu bräunen; Säuren stellen die gelbe Farbe des von Basen veränderten wieder her, während das von Borsäure gefärbte unverändert bleibt. Borsäure löst sich auch in Alkohol, welche Lösung mit schön grüner Flamme brennt.

Beim Erhitzen bläht sich die Borsäure stark auf und geht durch Austritt von Wasser bei 100° in Metaborsäure, HBO_2, bei Rotglut in Tetraborsäure, $H_2B_4O_7$, und über Rotglut in Borsäureanhydrid über; letzteres erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtig glasigen Masse, welche sich erst in der Weissglühhitze verflüchtigt.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids wegen aber zersetzt sie als solches in der Hitze viele Salze, selbst Salze mit starken Säuren, wie die Sulfate, unter Entwicklung der betreffenden Anhydride.

Erkennung. Mischt man ein Borat mit Schwefelsäure und Alkohol und zündet letzteren an, so brennt er mit schön grüner Flamme. Taucht man in die Lösung eines Borats in Salzsäure einen Streifen Kurkumapapier, so wird derselbe braun.

B. Die Metalle.

Die Metalle finden sich in der Natur teils gediegen oder regulinisch, d. h. im unverbundenen Zustand wie Gold, Platin, Silber etc., teils vererzt, d. h. verbunden mit Sauerstoff, Schwefel oder Arsen, wie Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Zink, Kadmium, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zinn Antimon etc. Einige der letzteren Metalle, sowie die Leichtmetalle kommen auch als Salze vor.

Die Gewinnung der Metalle aus ihren Verbindungen ist eine sehr verschiedene. Die Leichtmetalle gewinnt man durch Reduktion des Oxydes mittels Kohle, oder aus der Chlorverbindung durch Elektrolyse oder durch Zersetzung derselben mittels Natrium. Bei Gewinnung der Schwermetalle ist zu berücksichtigen, dass die eigentlichen Erze meistens mit einer Menge anderer Körper, insbesondere mit den auf der Erde so häufig auftretenden Stoffen, wie Thon, Kieselsäureanhydrid und Calciumkarbonat gemengt sind, welche durch besondere Flussmittel zum Schmelzen gebracht und als Schlacken abgeschieden werden müssen. Die oxydirten Metalle werden in der Regel durch Erhitzen mit Kohle reduziert; die Schwefelmetalle werden entweder durch Erhitzen an der Luft in Sauerstoffverbindungen übergeführt (Röstarbeit) und dann mittels Kohle oder einem anderen Reduktionsmittel reduziert, oder durch Erhitzen mit anderen Metallen zersetzt (Niederschlagarbeit). So erhält man z. B. Blei 1) durch Erhitzen von Bleikarbonat (Weissbleierz) mit Kohle, 2) indem man Bleisulfid (Bleiglanz) röstet und es dann mit Kohle oder Bleisulfid gemengt schmilzt, oder 3) durch Erhitzen von Bleisulfid mit Eisen. Derjenige Teil der Chemie, welcher sich mit der Gewinnung der technisch wichtigen Metalle beschäftigt, heisst Hüttenkunde oder Metallurgie.

Alle Metalle, mit Ausnahme von Quecksilber, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisationsfähig, wenn sie auch nicht immer in der Krystallform vorkommen. Alle sind in höherer Temperatur schmelzbar und zum Teil sogar flüchtig oder destillierbar, wie Natrium, Kalium, Zink etc. Der leichteren Schmelzbarkeit entspricht auch eine grössere

Flüchtigkeit wie sich aus der Zusammenstellung der Schmelzpunkte und Siedepunkte folgender Metalle ergiebt:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Quecksilber	— 39°	360°
Kalium	63°	607°
Natrium	96°	742°
Zinn	230°	1450—1600°
Wismut	265°	1090—1450°
Kadmium	315°	772°
Blei	330°	1450—1600°
Zink	420°	940°

Das Volumgewicht der Metalle schwankt zwischen 0,59 und 23. Sie sind teils geschmeidig, teils spröde. Geschmeidig nennt man solche Metalle, welche unter starkem Druck ihre Form bleibend verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang ihrer Massenteilchen aufgehoben wird, solche mit anderen Worten, welche sich unter dem Hammer oder der Walze zu Platten ausschlagen und strecken, die sich ferner zu Drähten ausziehen lassen. Spröde nennt man dagegen solche Metalle, welche unter Anwendung von Druck und Schlag in Stücke zerspringen, sich pulvern lassen u. dgl. Nur die ersteren Metalle können im isolirten Zustande verarbeitet werden. Die erwähnten Formen der Geschmeidigkeit nennt man Walzbarkeit, Hämmerbarkeit und Ziehbarkeit (Duktilität). Dieselben sind keineswegs immer in einem Metalle in gleichem Grade vereinigt; denn Blei z. B. kann zu ausserordentlich feinen Platten ausgeschlagen werden (Bleifolie), während es nur wenig walzbar und ziehbar (duktil) ist, und umgekehrt kann Eisen zu sehr dünnen Drähten ausgezogen werden, ist aber nur wenig walzbar und hämmerbar.

Die Zerreissfestigkeit der Metalle beträgt im Kilogramm auf 1 qmm Querschnitt:

Zinn . . .	1	Silber . . .	17
Blei . . .	1	Platin . . .	22
Gold . . .	11	Kupfer . . .	24
Zink . . .	13	Eisen . . .	30
Aluminium	14	Nickel . . .	48
Magnesium	14	Stahl . . .	80

In trockener Luft bleiben die Metalle bei gewöhnlicher Tem-

peratur im allgemeinen unverändert, an feuchter Luft aber oxydieren sie sich (Anlaufen, Rosten) mit Ausnahme der sogenannten edlen Metalle, wie Silber, Gold, Platin etc. Keines der Metalle ist in Wasser löslich; die Metalle als solche sind überhaupt nicht löslich; sie sind in Säuren löslich, heisst, sie verbinden sich mit den Säureradikalen zu einem in Wasser löslichen Salz.

Die durch Zusammenschmelzen der Metalle erhaltenen Körper werden Legierungen genannt. Bildet Quecksilber einen Bestandteil einer Legierung, so nennt man man dieselbe Amalgam.

Die Farbe der Legierung ist verschieden, je nach dem Verhältnis der Mischungsbestandteile, ihre Härte meist weit grösser, als die der einzelnen Metalle, ihr Schmelzpunkt niedriger, als man es nach dem Schmelzpunkt der einzelnen Metalle erwarten sollte, zuweilen sogar niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden in der Legierung enthaltenen Metalls. So schmilzt Zinn bei 230°, Blei bei 335° und Wismut bei 265°, während eine Legierung von 1 Tl. Zinn, 1 Tl. Blei und 2 Tln. Wismut (Rosesche Metall) schon bei 95° schmilzt. Das V.-G. ist gewöhnlich grösser als das mittlere V. G. der Rechnung nach sein sollte, jedoch ist auch zuweilen das Umgekehrte der Fall: so ist das V.-G. einer Legierung von Kupfer mit Zink, von Blei mit Wismut, von Silber mit Zink grösser, das einer Legierung von Silber mit Kupfer, von Zinn mit Blei kleiner als die mittlere Dichte der Metalle, woraus sie bestehen, so dass man aus dem V.-G. einer Legierung keinen sicheren Schluss auf die relativen Mengen der verbundenen Metalle ziehen kann.

a. Leichtmetalle.

§ 27. Leichtmetalle der Natriumgruppe (Alkalimetalle).

Natrium. Na' = 23.

Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften s. S. 47.

Verbindungen.

Natriumoxyde siehe S. 49.

Natriumchlorid, Chlornatrium oder **Kochsalz**, $NaCl$, findet sich im Meerwasser (2,7 bis 3,2 Proz.), in den Salzquellen und in kleiner Menge fast in allen Mineralwässern, sowie als Steinsalz.

Steinsalz, krystallisiert in Würfeln und ist nach den Flächen des Würfels vollkommen spaltbar, bildet aber auch derbe Massen von körnigem, stengeligem und faserigem Gefüge. Es ist farblos, aber oft grau, rot u. s. w. gefärbt, glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend und schmeckt rein salzig; H. 2; V.-G. 2,2; in Wasser leicht löslich.

Das Steinsalz bildet in Begleitung von Gyps und Thon

mächtige Lager und Stöcke. Es findet sich an vielen Orten Deutschlands und Österreichs; weniger reich daran sind Spanieu, Frankreich und England.

Die wichtigsten Vorkommnisse des Steinsalzes in Deutschland sind: 1. Stassfurt bei Magdeburg. 2. Schöningen und Schönebeck bei Magdeburg. 3. Sperenberg unweit Berlin. 4. Stotternheim und Erfurt (Preussen), sowie Artern und Heinrichshall (Thüringen). 5. Das schwäbische Lager von Schwäbischhall, Friedrichshall, Heilbronn, Jaxtfeld (Württemberg) und Wimpfen (Baden). 6. Die Lager von Rottenmünster (Württemberg), Stetten (Preussen), Dürrheim und Schwemmingen (Baden). 7. Das grosse Lager der Salzburger Alpen von Berchtesgaden und Reichenhall (Bayern) sich erstreckend nach Hall, Hallein, Ischl, Aussee (Österreich). — Von anderen Vorkommnissen sei hier noch das grosse Lager zwischen Wieliczka und Bochnia und das Lager von Drohobycz und Kalucz, beide in Galizien, erwähnt.

Selten kommt das Steinsalz in solcher Reinheit vor, dass es als solches verwendbar ist, es muss deshalb vor seiner Benutzung durch Auflösen und Umkrystallisieren gereinigt werden. Die Auflösung geschieht in dem Salzlager selbst, indem man Höhlungen (Salzkammern) ausarbeitet und Wasser zuleitet, welches das Salz auflöst, worauf man die gesättigte Kochsalzlösung zum Versieden durch Pumpen zu Tage fördert. In der Bergmannssprache heisst Kochsalzlösung Salzsole, daher der Name künstliche Sole. An manchen Orten dringen unterirdische Wässer zu den Steinsalzlagern und bilden die natürlichen Solen (Salzquellen). Diese sind nicht immer so reich, dass sie direkt versotten werden können. Meistens muss man sie vorher noch anreichern, indem man einen Teil des Wassers durch freiwillige Verdunstung (Gradieren) beseitigt.

Das Gradieren geschieht in sogenannten Gradierhäusern, welche aus wandartig aufgehäuften, mit Holzgerüsten zusammengehaltenen Bündeln von Dornenreisig bestehen, die mit einem Dach bedeckt sind. Durch Pumpwerke und geeignete Röhrenleitungen wird die Sole oben auf die Dornenwand gefördert und tropft über dieselbe nieder. Die Sole breitet sich auf den Holzzweigen aus und bietet auf diese Weise der durchziehenden Luft eine sehr grosse Oberfläche dar, wodurch eine rasche Verdunstung bewirkt wird. Ist die Sole durch wiederholtes Gradieren bis zu der Konzentration von 16 Graden, d. i. Prozenten gebracht, so wird sie in grossen, aus Eisenblechplatten konstruierten Siedepfannen eingedampft. Die während des Abdampfens sich ausscheidenden Kochsalzkrystalle werden herausgekrückt und nachdem die Mutterlauge abgetröpfelt, auf Hürden in eigenen Trockenstuben, in welche heisse Luft strömt, getrocknet. Die Mutterlauge wird zur Darstellung geringer Sorten von Kochsalz (Gewerbesalz, Viehsalz, Düngesalz) verwendet oder zu Bädern und zur Darstellung von Brom benutzt.

Kochsalz gewinnt man auch sus dem Meerwasser, indem man dasselbe während der Fluthzeit flachen Erdbasins (Salzgärten) zuführt und in diesen verdunsten lässt. In kalten Gegenden lässt man auch einen Teil des Wassers ausfrieren.

Das Kochsalz krystallisiert in weissen Würfeln, die sich häufig so aneinander lagern, dass sie eine treppenförmige hohle Pyramide bilden. Es besitzt einen angenehm salzigen Geschmack und ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem ($^{36}/_{100}$ bei 0°, $^{39}/_{100}$ bei 100°). An der Luft bleibt es trocken, wird aber feucht, wenn es mit anderen zerfliesslichen Salzen (Magnesiumchlorid, Calciumchlorid) verunreinigt ist. Die Krystalle schliessen gewöhnlich etwas Wasser ein, weshalb sie beim Erhitzen zerspringen (verknistern). Bei Rotglut schmilzt es und verwandelt sich bei noch höherer Temperatur in einen weissen Dampf. Das Kochsalz spielt für den Menschen und die Säugetiere die Rolle eines Gewürzes und dient ferner zur Darstellung anderer Natrium- und Chlorverbindungen, sowie als Schutzmittel vor Fäulnis, wenn man Fleisch, Fische, Pflanzen und Butter längere Zeit geniessbar erhalten will u. s. w.

Natriumsulfat (schwefelsaures Natrium), $Na_2SO_4 \cdot 10$ aq., auch Glaubersalz genannt, findet sich in vielen Mineralquellen, im Meerwasser und Salzsolen. Es wird durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure dargestellt. Das Salz krystallisiert in grossen, monoklinen Prismen, die kühlend bitter schmecken und, der Luft ausgesetzt, verwittern. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 12 Tle., bei 18° 48 Tle., bei 33° 322 Tle., bei 50° 263 Tle. und bei 100° 238 Tle. des wasserhaltigen Salzes. Dass die Löslichkeit desselben bis zu einer bestimmten Temperatur (33°) schnell wächst, von da ab aber mit zunehmender Temperatur rasch abnimmt, erklärt sich aus der Thatsache, dass über 33° selbst in wässriger Lösung das wasserhaltige Sulfat $Na_2SO_4 \cdot 10$ aq., in wasserfreies (Na_2SO_4) übergeht, dass dieser Übergang allmählich geschieht und dass das wasserfreie Salz bei weitem weniger löslich ist als das wasserhaltige. Das wasserhaltige Salz wird in der Medizin, das wasserfreie in der Glas- nnd Sodafabrikation angewandt.

Natriumthiosulfat (thioschwefelsaures Natrium), $Na_2S_2O_3 \cdot 5$aq., früher unterschwefligsaures Natrium genannt, erhält man durch Kochen einer Auflösung von Natriumsulfit mit Schwefel

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Es krystallisiert in grossen Prismen des monoklinen Systems, hat einen bitteren Geschmack, ist leicht löslich im Wasser ($^{69}/_{100}$ bei 20°) und luftbeständig.

Setzt man zu dem Salz eine Säure, so wird die Thioschwefelsäure zwar frei, zersetzt sich aber schnell, indem Schwefel sich abscheidet und Schwefligsäureanhydrid durch den Geruch bemerkbar wird:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2 + S.$$

Es wird in der Photographie angewandt zum Fixieren der Bilder, indem es die Eigenschaft hat, die unlöslichen Silberverbindungen, auf welche das Licht nicht gewirkt hat, aufzulösen. Auch zur Entfernung des Chlors, welches in gebleichten Zeugen rückständig ist, wird es als sogenanntes Antichlor benutzt; seine Wirkung beruht hier darauf, dass es sich mit Chlor bei Gegenwart von Wasser in Chlorwasserstoffsäure und saures Natriumsulfat umsetzt:

$$Na_2S_2O_3 + 8Cl + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl.$$

Natriumnitrat, (salpetersaures Natrium), $NaNO_3$, findet sich in der Natur in mächtigen Lagern in Peru und Chili, weshalb es unter dem Namen Chilisalpeter in den Handel gebracht wird. Es krystallisiert in würfelähnlichen Rhomboedern, die sich leicht in Wasser lösen ($^{87}/_{100}$ bei 20°, $^{216}/_{100}$ bei 117°) und kühlend bitterlich schmecken. Man wendet es an zur Darstellung der Salpetersäure und des Kaliumnitrates, sowie zum Konservieren (Einpökeln) des Fleisches.

Natriumphosphat (phosphorsaures Natrium). Das anderthalbfach saure Natriumphosphat $Na_2HPO_4 \cdot 12$ aq., das Handelsartikel ist, stellt man durch Zersetzung einer heissen Lösung von dreifach saurem Calciumphosphat (erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Knochenasche) mit Natriumkarbonat dar:

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2Na_2CO_3$$
$$= CaCO_3 + H_2O + CO_2 + 2Na_2HPO_4.$$

Es bildet grosse Prismen des monoklinen Systems, die ohne zu verfallen an der Luft verwittern unter Zurückhaltung von noch 7 Molekülen Wasser, und sich in Wasser leicht lösen. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser und geht, bis zum Glühen erhitzt, unter Austritt von Wasser in Natriumpyrophosphat über. Es findet in der Medizin und in der technischen Chemie Anwendung.

Das normale Natriumphosphat, Na_3PO_4, und das dreifach-saure Natriumphosphat, NaH_2PO_4, wird aus dem anderthalbfach-sauren Natriumphosphat gewonnen, indem man entweder Natriumhydroxyd oder Phosphorsäure zufügt.

$$Na_2HPO_4 + NaOH = H_2O + Na_3PO_4 .$$
$$Na_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2NaH_2PO_4 .$$

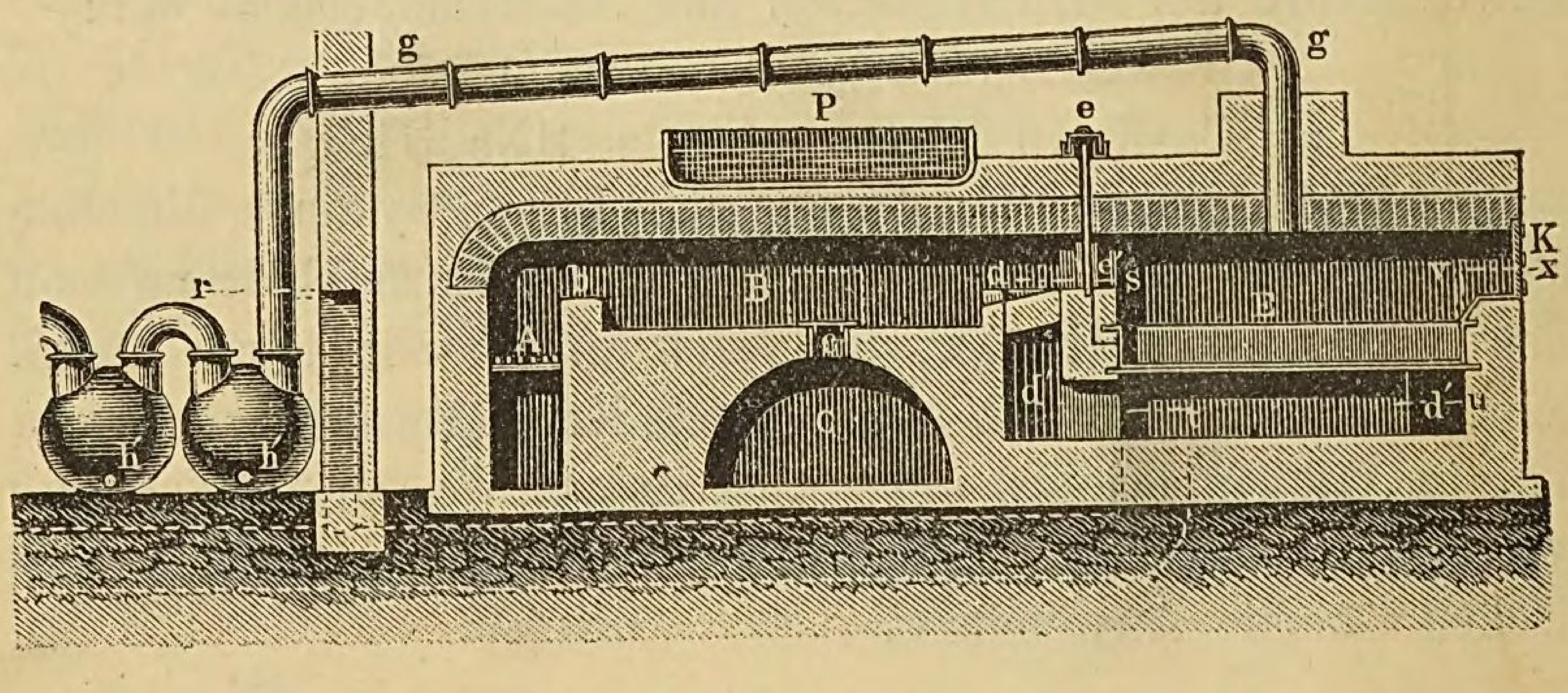
Natriumkarbonat (kohlensaures Natrium). a) Normales: Na_2CO_3. Das normale Natriumkarbonat oder die Soda findet sich in einigen Mineralwässern (Karlsbad), als Bestandteil von Auswitterungen namentlich in Ungarn, Agypten etc. Früher gewann man dieses Salz aus der Asche von Seepflanzen, jetzt aber wird es im Grossen in den Sodafabriken nach zwei verschiedenen Verfahren bereitet:

Verfahren von Leblanc. Dieses läuft in zwei Phasen, die zugleich zwei verschiedene Operationen bilden, ab. Die erste besteht in der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz; sie geht unter Bildung von Natriumsulfat und Chlorwasserstoff vor sich, welch' letzterer in Wasser aufgefangen wird und den grössten Teil der im Handel vorkommenden Salzsäure liefert. Die zweite besteht in dem Glühen des Natriumsulfats mit Kohle und Calciumkarbonat; es bildet sich Natriumsulfid, welches sich mit Calciumkarbonat umsetzt zu Natriumkarbonat und Calciumsulfid, welches letztere in Wasser schwer löslich ist. Wir drücken demnach die beiden Prozesse durch folgende Gleichungen aus:

$$\text{I. } 2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4$$
$$\text{II. } Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + 2CO_2 + CaS.$$

Die Operation I, geschieht in Flammenöfen, Figur 22, welche aus 2 Abteilungen B und E bestehen. B, der Herd oder Calcinierraum, besteht aus

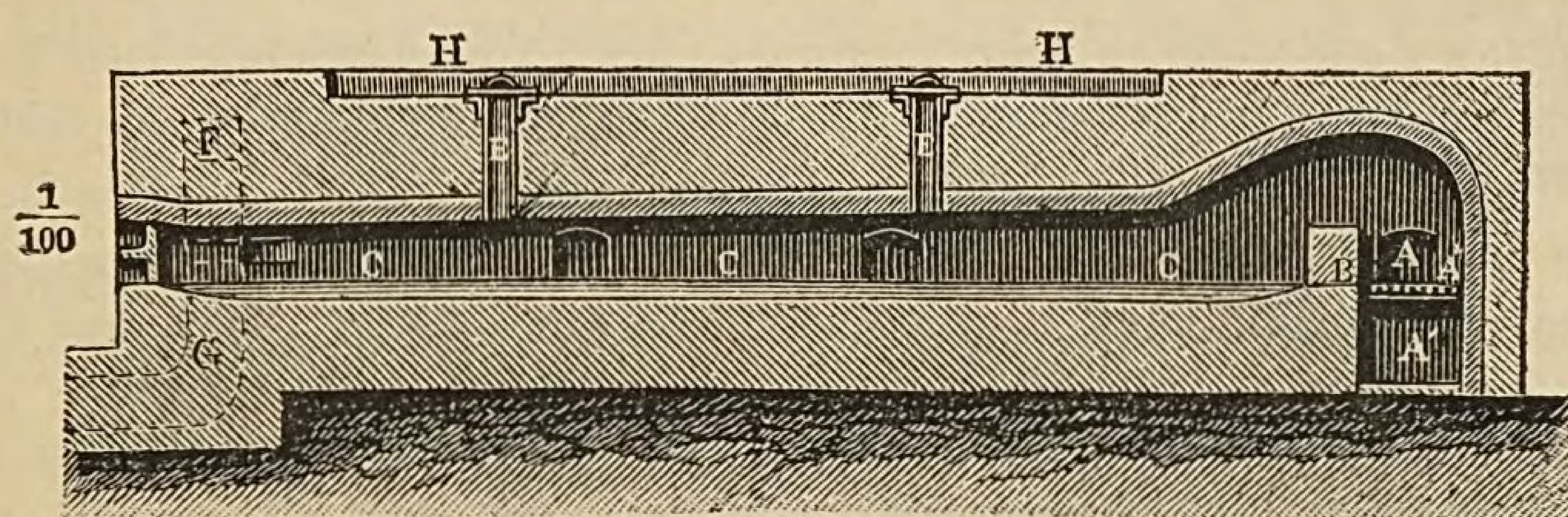
Figur 22.



feuerfesten Steinen, E ist eine Pfanne von Blei oder von Gusseisen. Die auf dem Roste A entwickelten Feuergase schlagen über die Feuerbrücke b, ziehen über die Sohle des Calcinierraumes durch den Kanal dd′ unter die Pfanne E und entweichen von hier aus durch unterirdische Züge in eine Reihe thönerner Woulffscher Flaschen (Bombonnes) h′ h′, dann in den Schornstein. In die Pfanne E wird Kochsalz bei K eingetragen und hierzu die zur Zersetzung notwendige Menge Schwefelsäure eingegeben. Es beginnt sofort die Zersetzung und etwa $^2/_3$ der Salzsäuredämpfe entweichen, welche durch gg in eine Reihe von Kondensationsgefässen h′ h′ geleitet werden. Das zurückbleibende Natriumsulfat wird zu einer festen Masse, welche auf Herd B geschoben wird, nachdem der Schieber e aufgezogen. Hier vollendet sich bei grösserer Hitze die Umsetzung des Kochsalzes und der letzte Rest Salzsäure entweicht mit den Verbrennungsprodukten in die Bombonnes h′ h′; ist die Salzmasse trocken, so wird sie durch Öffnung c nach Raum C gekrückt.

Die Operation II. geschieht in einem Flammenofen, Figur 23. A″ ist der Rost, A′ der Aschenfall, B die Feuerbrücke, CCC der Herd; die Öffnungen EE lassen sich durch gusseiserne Büchsen verschliessen. Die auf dem Roste entwickelte Flamme durchzieht den ganzen Ofen und entweicht durch F und G zum Schornstein. Ist der Ofen rotglühend, so wird das pulverisierte Gemenge von Natriumsulfat, Kalkstein oder Kreide und Kohle, welches auf dem Ofengewölbe HH bereits vorgewärmt wurde, durch EE eingetragen. So-

Figur 23.

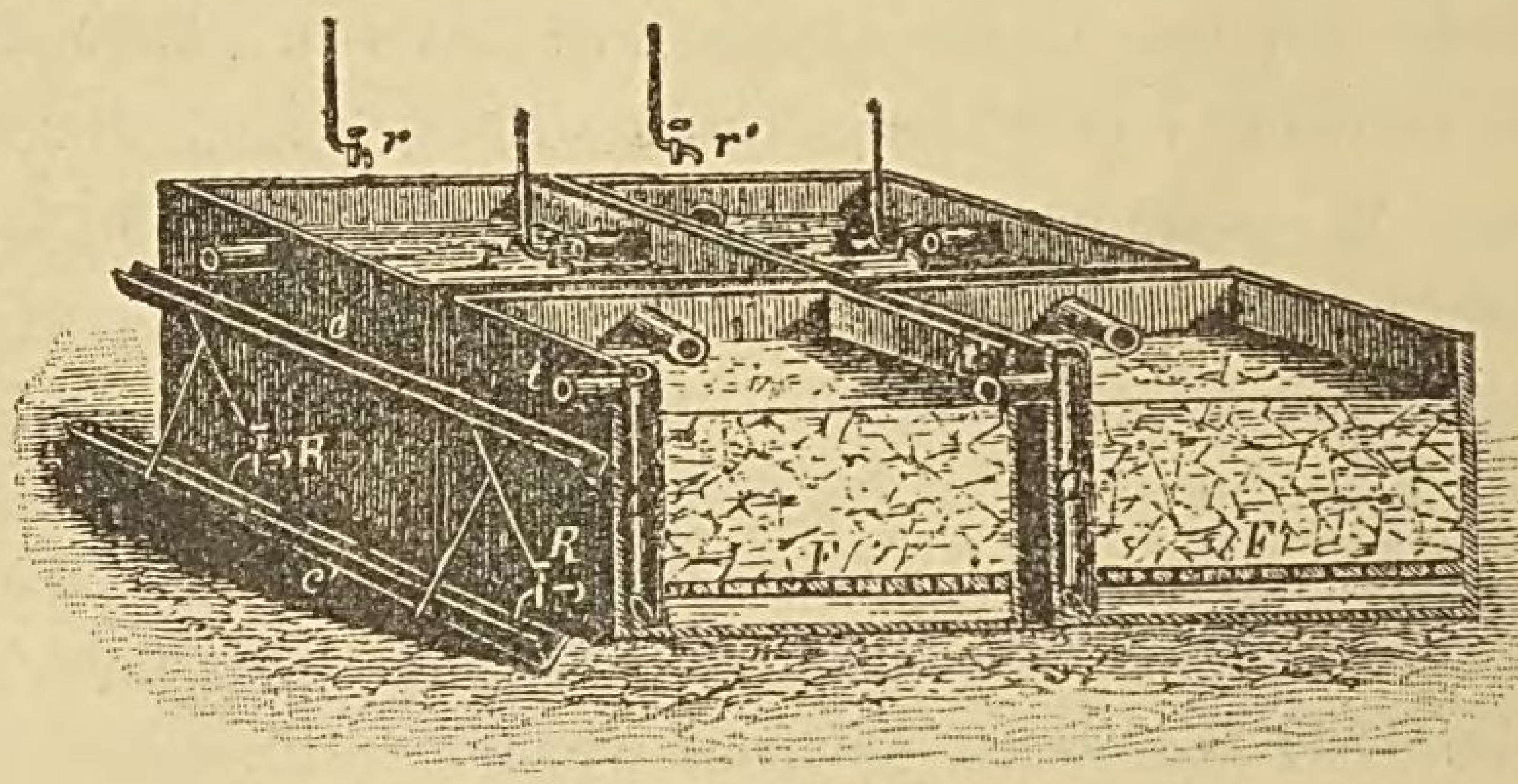


bald die Masse geschmolzen ist, wird sie vom Arbeiter mit eisernen Krücken durchgearbeitet, um alle Teile mit einander in innige Berührung zu bringen. Nimmt die Masse eine teigige Beschaffenheit an und brechen blaugefärbte Flämmchen von Kohlenoxydgas hervor, so ist die Reaktion als geendet zu betrachten, und man zieht das Schmelzprodukt noch glühend aus dem Ofen und lässt es in grossen eisernen Kästen erkalten.

Die erhaltene grauschwarze, poröse, harte Masse (Rohsoda) wird nun mit Wasser ausgelaugt, wobei die Aufgabe zu lösen ist, die Masse beim Auslaugen mit möglichst wenig Wasser vollständig zu erschöpfen. Dieses wird dadurch erreicht, dass man die Lösungsflüssigkeit wiederholt auf frische auszulaugende Massen gibt, damit sie sich nach und nach sättige, und dass man andrerseits die frische auszulaugende Masse zuerst mit fast gesättigter, dann mit schwächerer Lauge, und endlich mit reinem Wasser zusammenbringt. Der jetzt hierzu fast überall dienende Auslaugeapparat von Schanks gründet sich darauf, dass eine Flüssigkeit ein um so grösseres Volumgewicht hat, je

mehr sie von einem Körper gelöst enthält, und dass in mehreren mit einander komunizierenden Gefässen die Höhen dieser Lösungen sich umgekehrt wie die Volumgewichte verhalten. Vier nebeneinanderstehende Bottiche (Figur 24) sind mit je einem falschen Boden F und einer senkrechten Röhre T versehen. Das untere Ende der letzteren reicht bis auf den Boden, das obere schliesst sich an das seitliche Rohr t an, welches die Verbindung mit dem benachbarten Kasten herstellt. Über jedem Bottiche befindet sich ein Hahn, r, r, r', r' zum Zufliessen von reinem Wasser, während die gesättigte Lösung durch die Hähne R und R' in die Rinne c' abgelassen werden kann. Nehmen wir an, der Bottich I enthalte Soda, welche bereits drei Waschungen durch-

Figur 24.



gemacht hat, also beinahe erschöpft ist. Jetzt lässt man von oben in ihn reines Wasser eintreten, welches vermöge des hydrostatischen Druckes die darin befindliche Lösung durch die Röhre T und t allmählich vor sich her in den Kasten II drängt und dabei selbst neue Soda auflöst. Die in dem Bottiche II befindliche Soda, welche erst zwei Waschungen erhalten hat, wird nun zum dritten Male ausgelaugt. Hierauf gelangt die Lauge in den Bottich III, dessen Soda erst einmal gewaschen ist, und endlich in den Bottich IV, welcher mit frischer Rohsoda gefüllt ist, und von welchem sie durch den Hahn R und die Rinne c' nach einem Reservoir geleitet wird. Alsdann wird der Kasten I mit Rohsoda beschickt und durch Hähne der Lauf der Flüssigkeit so abgeändert, dass II zum Eintritts- und I zum Austrittsbottich wird. Indem man in dieser Weise ununterbrochen weiter arbeitet, erhält man sehr starke Laugen, ohne dass die Rohsoda von einem Gefässe in ein anderes transportiert werden muss.

Ammoniak-Sodaprozess (Verfahren von Solvay). In eine Lösung von Kochsalz, die mit Ammoniak gesättigt ist, wird Kohlensäureanhydrid unter Druck geleitet; es entsteht saures Ammoniumkarbonat, das sich mit dem Kochsalz in saures Natriumkarbonat und Ammoniumchlorid umsetzt:

$$2NaCl + 2(NH_4)HCO_3 = 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl.$$

Es schlägt sich hierbei saures Natriumkarbonat, welches nur wenig löslich ist, nieder, während Salmiak in Lösung bleibt. Das saure Natriumkarbonat gibt beim Glühen die Hälfte des

Kohlensäureanhydrids ab, die wieder benutzt wird, und der Salmiak, mit Kalk erhitzt, liefert das Ammoniak zurück:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

$$2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O.$$

Den Kalk stellt man sich durch Brennen von Kalkstein her und erhält hiebei Kohlensäureanhydrid. Die Rohstoffe der Ammoniak-Sodafabrik sind demnach, von den unvermeidlichen Fabrikationsverlusten abgesehen, nur Kochsalz und Kalkstein, welche unter Vermittlung von Ammoniumsalzen in Soda und Calciumchlorid umgesetzt werden.

Die auf die eine oder andere Art erhaltene Sodalösung wird abgedampft, und wenn sie eine gewisse Konzentration erreicht hat, das sich ausscheidende Natriumkarbonat herausgeschöpft, getrocknet und nochmals im Ofen erhitzt. Die so erhaltene Soda kommt als calzinierte Soda in den Handel. Wenn die Lauge nur bis zum Krystallisationspunkt eingekocht wird, scheiden sich beim Erkalten grosse durchsichtige monokline Krystalle aus, welche die Formel $Na_2CO_3 \cdot 10$ aq. haben und unter dem Namen krystallisierte Soda bekannt sind.

Die krystallisierte Soda verwittert schnell an der Luft und zerfällt in ein weisses Pulver. Sie löst sich leicht im Wasser ($^{60}/_{100}$ bei 14°, $^{883}/_{100}$ bei 36° und $^{445}/_{100}$ bei 104°); die Lösung schmeckt und reagiert stark basisch. Das Salz schmilzt bei gelindem Erwärmen in seinem Krystallwasser. Das wasserfreie Natriumkarbonat ist ein weisses Pulver, welches bei Rotglut zu einer krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmilzt. Die Soda wird in der Medizin, zur Darstellung von anderen Natriumsalzen, zur Seife- und Glasfabrikation, zum Waschen etc. gebraucht.

b. Saures: $NaHCO_3$. Das zweifachkohlensaure Natrium oder Natriumbikarbonat wird im grossen dargestellt, indem man auf ein inniges Gemenge von krystallisiertem und entwässertem normalen Natriumkarbonat Kohlensäureanhydrid einwirken lässt:

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + 9Na_2CO_3 + 10CO_2 = 20NaHCO_3.$$

Es ist im Wasser schwerer löslich als das normale Salz ($^{11}/_{100}$) und reagiert und schmeckt schwach basisch. Es wird zur Fabrikation moussierender Getränke, zur Bereitung des sogenannten Brausepulvers (5 Tle. gepulvertes saures Natriumkarbonat und 4 Tle. gepulverter Weinsäure), sowie in der Medizin angewandt.

Natriumsilikat (kieselsaures Natrium). Kieselsäureanhydrid lässt sich mit Natriumkarbonat in verschiedenen Verhältnissen zusammenschmelzen. War das Natriumkarbonat dabei im Überschuss, so entsteht ein Silikat von der Zusammensetzung: Na_2SiO_3 (Metasilikat), welches sich in Wasser sehr leicht löst. Andere Natriumsilikate sind um so schwerer im Wasser löslich, je mehr Silicium sie enthalten. Das Wasserglas (Natriumwasserglas), welches ungefähr der Formel $Na_2Si_4O_9$ (Ditetrasilikat) entspricht, kommt meist in wässeriger Lösung (präpariertes Wasserglas) in den Handel und wird angewendet, um Leinwand, Holz, Tapeten und andere leicht feuerfangende Gegenstände zu überziehen und vor dem Verbrennen zu schützen. Auch zum Fixieren von Wandgemälden auf Mörtelgrund (Stereochromie), als Kitt für Glas und Porzellan, als Verdickungs- und Befestigungsmittel der Farben findet es Anwendung.

Borax, oder **Natriumtetraborat** $Na_2B_4O_7 \cdot 10aq.$, wird durch Neutralisation der Borsäure mit Natriumkarbonat fabriziert:

$$Na_2CO_3 + 4H_3BO_3 = CO_2 + 6H_2O + Na_2B_4O_7.$$

Der Borax krystallisiert in monoklinen Prismen, die in Wasser löslich sind ($^{7}/_{100}$ bei 0^0 und $^{200}/_{100}$ bei 100^0) und basisch schmecken und reagieren. Beim Erhitzen schmilzt der Borax in seinem Krystallwasser, bläht sich, dieses abgebend, sehr auf und schmilzt dann bei Rotglut zu einer zähen, glasartigen Masse, dem Boraxglase, welches die Eigenschaft hat, Oxyde verschiedener Metalle mit charakteristischer Farbe aufzulösen. Der Borax dient deshalb zur Erkennung der Metalle und wird ferner zum Löten der Metalle und als flussbeförderndes Mittel in der Glas- und Porzellanfabrikation angewendet.

Erkennung. Alle Natriumverbindungen färben, in die Alkohol- oder Lötrohrflamme gebracht, diese intensiv gelb.

Kalium. K' = 39 (39,03).

Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften siehe Seite 49.

Verbindungen.

Kaliumoxyde siehe Seite 50.

Kaliumsulfide. Kalium verbindet sich mit Schwefel in fünf Verhältnissen zu Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfid: $K_2S, K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5$.

Kaliummonosulfid oder **Kaliumsulfid**, K_2S, und **Kaliumhydrosulfid**, KSH. Das Kaliumsulfid stellt man dar durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle:

$$K_2SO_4 + 4C = 4CO + K_2S.$$

Das Kaliumsulfid schmilzt hierbei zu einer roten Masse, welche sich in Wasser leicht zu einer farblosen, basisch reagierenden Flüssigkeit löst.

Kaliumhydrosulfid ist in Lösung enthalten, wenn man eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff sättigt. Es ist ebenso ätzend und basisch als das Hydroxyd und ist die stärkste Sulfobase.

Kaliumpolysulfide. Die Polysulfide lassen sich durch Zusammenschmelzen des Kaliummonosulfids mit der nötigen Menge Schwefel erhalten. Das Pentasulfid bildet den wirksamen Bestandteil der Schwefelleber (Hepar sulfuris), welche durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumkarbonat dargestellt wird. Es entweicht Kohlensäureanhydrid und entsteht neben dem Polysulfid noch Kaliumthiosulfat, welches sich, wenn stark erhitzt wird, in Kaliumsulfat verwandelt:

$$3K_2CO_3 + 12S = 2K_2S_5 + K_2S_2O_3 + 3CO_2.$$

$$4K_2S_2O_3 = K_2S_5 + 3K_2SO_4.$$

Die Schwefelleber ist eine braungelbe oder leberbraune, bröcklichte, im Wasser leicht lösliche Substanz mit deutlichem, dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruche. Sie wird zu Schwefelbädern gebraucht. Säuren entwickeln aus ihr Schwefelwasserstoff unter Abscheidung höchst fein zerteilten Schwefels, welcher fast weiss ist und daher Schwefelmilch heisst:

$$K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S.$$

Kaliumchlorid oder **Chlorkalium**, KCl, findet sich als Sylvin, KCl, und als Karnallit, $KMgCl_3 \cdot 6$ aq., in Steinsalzlagern (Stassfurt) und bildet farblose, stark salzig schmeckende Würfel, die in Wasser leicht löslich sind. Es dient zur Darstellung anderer Kaliumsalze.

Kaliumjodid, KJ, wird durch Zusammenreiben von Jod und Eisenpulver unter Wasser und Zersetzung der entstandenen Lösung von Eisenjodürjodid durch Kaliumkarbonat erhalten:

$$Fe_3J_8 + 4K_2CO_3 = 8KJ + Fe_3O_4 + 4CO_2.$$

Das Kaliumjodid krystallisiert in blendend weissen Würfeln,

welche stechend salzig schmecken und sich sehr leicht im Wasser ($^{130}/_{100}$ bei 15°) und Alkohol lösen. Es findet in der Medizin und in der Photographie Anwendung.

Kaliumchlorat (Chlorsaures Kalium), $KClO_3$, bereitet man durch Einleiten von Chlor in eine heisse und konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd:

$$6\,KOH + 6\,Cl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Da in diesem Falle $^5/_6$ des Kaliumhydroxyds verloren gehen, ist es vorteilhafter, das Kaliumhydroxyd durch eine mit Calciumhydroxyd gemischte Lösung von Kaliumchlorid zu ersetzen:

$$3\,Ca(OH)_2 + KCl + 6\,Cl = KClO_3 + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O.$$

Das Kaliumchlorat bildet weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinen Systems, die kühl salpeterähnlich schmecken und in heissem Wasser viel löslicher sind als in kaltem ($^6/_{100}$ bei 15°, $^{60}/_{100}$ bei 100°). Beim Erhitzen zerfällt es in Kaliumchlorid und Sauerstoff (s. S. 16). Mit brennbaren Körpern erhitzt, gerieben oder geschlagen, explodiert es sehr heftig, weshalb man es niemals mit Schwefel, Kohle, Metallsulfiden etc. reiben darf. Es wird als Bestandteil von explodierenden Massen in der Feuerwerkerei, zu Zündhütchen und in den Laboratorien als ein kräftiges Oxydationsmittel verwendet.

Kaliumsulfat (schwefelsaures Kalium), K_2SO_4, findet sich als Kainit, $KCl + MgSO_4 \cdot 3\,aq.$, in Steinsalzlagern (Stassfurt). Es bildet sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf alle anderen Kaliumsalze und krystallisiert in rhombischen Prismen, die salzig bitter schmecken und in Wasser ziemlich schwer löslich sind ($^{12}/_{100}$). Es wird in der Medizin angewendet.

Kaliumnitrat (salpetersaures Kalium), KNO_3. Die Nitrate entstehen überall, wo stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart von Oxyden oder Karbonaten der Alkali- und Alkalierdmetalle und bei Luftzutritt in Fäulnis übergehen, wobei das zuerst entstehende Ammoniak zu Salpetersäure oxydiert wird, welche sich mit den vorhandenen Basen, z. B. Kalk zu Calciumnitrat umsetzt:

$$2\,H_3N + 8\,O + CaO = Ca(NO_3)_2 + 3\,H_2O.$$

Daher kommt es, dass überall, wo Düngerstätten sich befinden, in allen Ställen, in der unter den Ställen gelegenen Erde,

den Brunnenwässern grosser Städte, in der Ackererde, salpetersaure Salze sich befinden.

Der angeführte Prozess wird in den sogenannten Salpeterplantagen absichtlich eingeleitet. Man schichtet ein Gemenge von lockerer Dammerde, Kalkschutt und stickstoffhaltigen Tierstoffen über einem festen Boden locker auf und befeuchtet es oft mit Jauche. Nach längerem Liegen laugt man diese Erdhaufen aus, führt das aufgelöste Calciumnitrat durch Zusatz von Kaliumkarbonat in Kaliumnitrat über und gewinnt durch Abdampfen der Lauge den Rohsalpeter.

Gegenwärtig bereitet man den Kaliumsalpeter vorzugsweise durch Zersetzen des Natriumnitrats (Chilisalpeter) mittelst Kaliumchlorid:

$$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3.$$

Um die auf die eine oder andere Art erhaltenen Salpeterkrystalle vollends zu reinigen, löst man sie in kochendem Wasser und lässt die gesättigte Lösung unter beständiger Bewegung erkalten, wobei sich das Salz als feines Krystallpulver (Salpetermehl) abscheidet, von dem man die anhängende Mutterlauge durch Waschen mit einer gesättigten Auflösung von reinem Salpeter beseitigt.

Das Kaliumnitrat krystallisiert in gestreiften, säulenförmigen Krystallen des rhombischen Systems, die zuerst kühlend, dann salzig-bitter schmecken. Es schmilzt bei 350° und erstarrt zu einer krystallinisch strahligen Masse, bei höherer Temperatur wird es unter Freiwerden von Sauerstoff zersetzt. In der Glühhitze veranlasst es die Verbrennung von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor etc. mit grosser Heftigkeit (Verpuffung). Es löst sich im Wasser, und zwar steigert die Erhöhung der Temperatur sehr die Löslichkeit (100 Tle. Wasser lösen bei 0° 13 Tle. und bei 100° 244 Tle. Salpeter auf). Das Kaliumnitrat findet Anwendung in der Medizin, zur Konservierung des Fleisches, als Oxydationsmittel, und zur Fabrikation des alten Schiesspulvers. (Der Hauptbestandteil des neuen sogenannten „rauchlosen oder rauchschwachen“ Pulvers ist die Schiessbaumwolle.)

Das Schiesspulver ist ein gekörntes Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle. Die Wirkung desselben beim Entzünden beruht darauf, dass die vorher festen Körper zum Teil in gasförmige übergehen und dann ein viel grösseres Volumen als vorher einnehmen. Der Schwefel dient zur Beförderung der Verbrennung, während die Kohle das meiste zur Bildung der Gase beiträgt. Die Zersetzung, welche beim Verpuffen des Pulvers stattfindet, kann durch die Gleichung

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 2N + 3CO_2.$$

dargestellt werden. Die gasförmigen Produkte, welche sich entwickeln, nehmen im Augenblick des Abbrennens ungefähr das 2500fache Volumen des abgebrannten Pulvers ein.

Kaliumkarbonat (kohlensaures Kalium). a. Normales: K_2CO_3. Dieses Salz, welches unter dem Namen Pottasche bekannt ist, wird durch Auslaugen der Asche der Landpflanzen und Eindampfen der Lösung gewonnen.

Die Asche enthält die unorganischen Bestandteile, welche die Pflanzen bei ihrem Wachstum aus dem Boden aufgenommen haben; sie enthält teils Salze, die in den Pflanzensäften gelöst waren, teils Salze — die Karbonate — welche sich erst beim Verbrennen aus den Salzen von verschiedenen kohlenstoffhaltigen Säuren gebildet haben. Die löslichen Bestandteile (Karbonate, Sulfate und Chloride des Kaliums und Natriums) betragen 10—30 Proz., die unlöslichen (Calcium und Magnesium als Karbonat, Sulfat, Phosphat und Silikat, und ausserdem etwas von Eisen- und Mangan-Verbindungen) 90—70 Proz. Die Asche wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung in einer eisernen Pfanne zur Trockne eingedampft und die dem Rückstande noch beigemengten organischen Substanzen durch Kalzinieren, d. h. durch Glühen der Pottasche auf dem Herd eines Flammenofens verbrannt.

In der neueren Zeit stellt man Pottasche auch aus dem Kaliumchlorid ganz in derselben Weise wie Natriumkarbonat aus Natriumchlorid dar.

Die Pottasche des Handels enthält 60 bis 90 Proz. Kaliumkarbonat und bildet eine harte, spröde Masse. Durch Auflösen derselben in dem $1^1/_2$fachen kalten Wasser, wobei ihr die leicht löslichen Bestandteile entzogen werden, während die weniger löslichen fremden Salze zurückbleiben, und durch Eindampfen der Lösung zur Trockene erhält man die gereinigte Pottasche.

Das Kaliumkarbonat stellt eine weisse bröcklichte Masse dar, die schwieriger als Natriumkarbonat schmilzt. Es ist sehr zerfliesslich und im Wasser leicht löslich ($^{112}/_{100}$ bei 20°). Die Lösung schmeckt und reagiert stark basisch und wirkt etwas ätzend. Die Anwendungen der Pottasche sind im allgemeinen dieselben wie die der Soda.

b. Saures: $KHCO_3$. Dieses Salz kann durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat erhalten werden. Es bildet farblose nicht zerfliessliche Krystalle, ist schwerer löslich als das normale Salz und reagiert schwach basisch.

Kaliumsilikat (kieselsaures Kalium). Darstellung und Anwendung wie Natriumwasserglas.

Erkennung. Mit Weinsäure im Überschuss versetzt, entsteht in nicht zu verdünnten Lösungen der Kaliumsalze ein krystallinischer Nieder-

schlag von saurem Tartrat (Weinstein). Mit Platinchlorid versetzt, bildet sich ein krystallinischer gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid. Wird eine Kaliumverbindung in der Weingeist- oder Lötrohrflamme verflüchtigt, so erteilt sie dieser eine violette Färbung.

Ammonium. $(H_4N)' = Am' = 18.$

Das **Ammonium**, NH_4, ist ein einwertiges elektropositives Radikal, dessen Verbindungen mit denen des Kaliums die grösste Ähnlichkeit haben (s. S. 28).

Eine Legierung des Ammoniums mit Quecksilber, das Ammoniumamalgam, erhält man durch Wechselzersetzung bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine konzentrierte Lösung von Ammoniumchlorid:

$$HgxNa + NH_4Cl = NaCl + HgxNH_4.$$

Das Quecksilber schwillt, indem es das Ammonium aufnimmt, bis zum 20fachen seines ursprünglichen Volumens auf und bildet eine weiche graugländzende Masse, welche auf Wasser schwimmt. Nach kurzer Zeit aber bemerkt man schon den Geruch nach Ammoniak, indem sich das Amalgam zersetzt:

$$HgxNH_4 = xHg + NH_3 + H.$$

Verbindungen.

Ammoniumoxyd, $(NH_4)_2O$, und **Ammoniumhydroxyd**, $(NH_4)OH$. Beide Verbindungen sind hypothetisch, sind nie dargestellt worden, wenngleich wir die letztere in der Ammoniakflüssigkeit existierend annehmen dürfen, denn die Auflösung des Ammoniaks in Wasser hat in Bezug auf Reaktion und Verhalten gegen Säuren ganz ähnliche Eigenschaften wie die des Kalium- und Natriumhydroxyds.

Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$, und **Ammoniumhydrosulfid**, $(NH_4)SH$, erhält man in Wasser gelöst, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in verdünnte Ammoniakflüssigkeit leitet; es entsteht zunächst Ammoniumhydrosulfid:

$$H_2S + NH_3 = (NH_4)SH.$$

Fügt man zu diesem Ammoniumhydrosulfid eine der angewandten gleiche Menge Ammoniakflüssigkeit hinzu, so wandelt sich dasselbe in Ammoniumsulfid um:

$$(NH_4)SH + NH_3 = (NH_4)_2S.$$

Die Lösungen dieser Sulfide sind anfangs fast farblos, werden aber nach einiger Zeit dunkelgelb unter Abdunstung von Ammoniak und Bildung von Ammoniumpolysulfiden. Viele Metalle werden durch sie aus ihren Lösungen als Sulfide gefällt; ein Überschuss des Fällungsmittels löst einige gefällte Sulfide unter

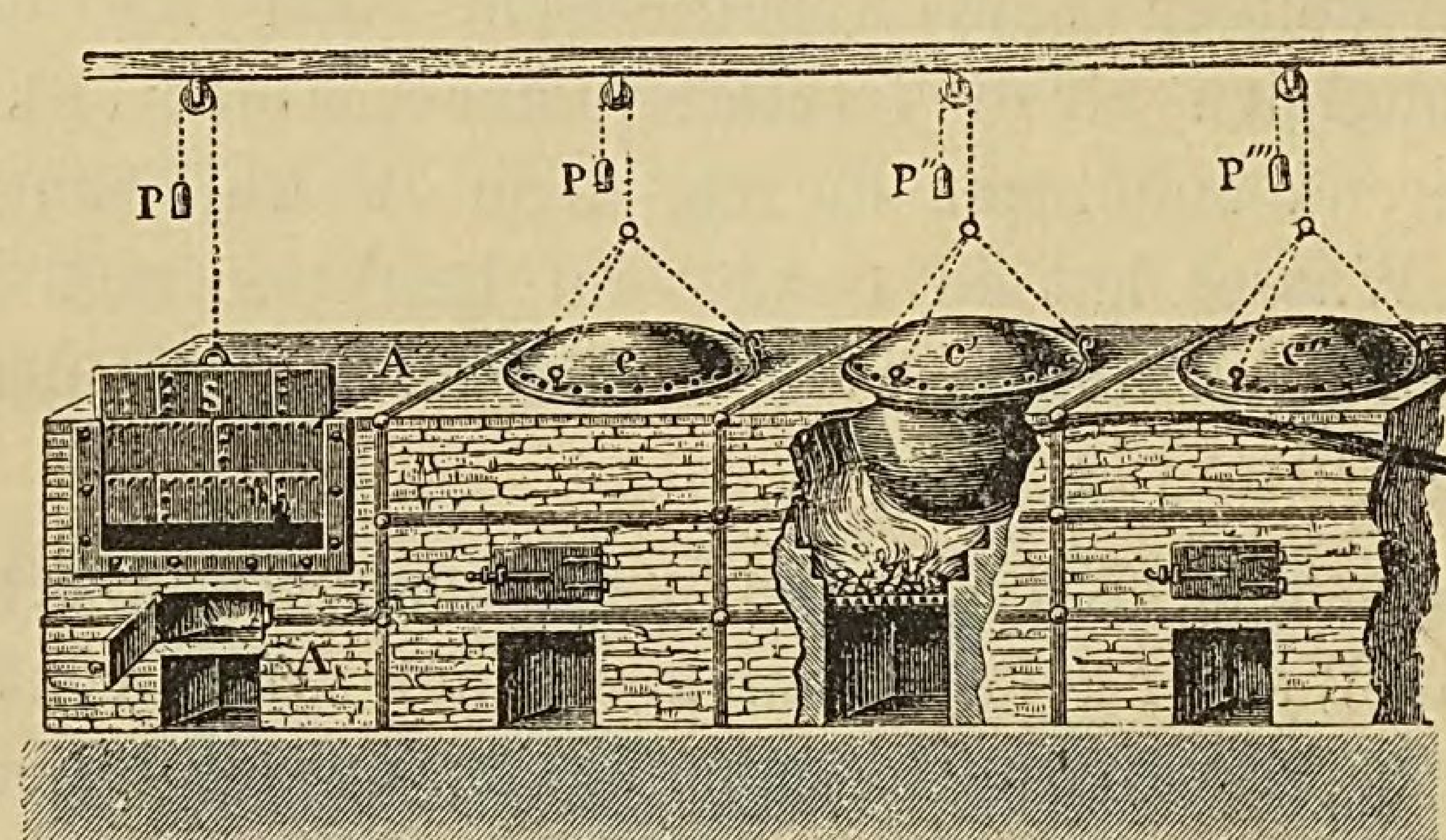
Bildung von Sulfosalzen. Sie werden deshalb unter dem Namen Schwefelammonium zur Erkennung und Scheidung der Metalle angewendet.

Ammoniumchlorid (Chlorammonium) oder **Salmiak**, NH_4Cl, bildet sich, wie wir oben gesehen haben, bei der Vereinigung von gleichen Volumen Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas. Dargestellt wird es, indem man die Kondensationswässer der Gasfabriken mit Kalk destilliert, das auftretende Ammoniakgas in Salzsäure leitet, und die erhaltene Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft. Oder man mengt Ammoniumsulfat innig mit Natriumchlorid und sublimiert in dem Fig. 25 dargestellten Apparate, wobei Salmiak sich verflüchtigt und kondensiert, während Natriumsulfat zurückbleibt.

$$(NH_4)_2SO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + 2\,NH_4Cl.$$

Das so dargestellte Ammoniumchlorid stellt entweder ein weisses Krystallpulver oder, durch Sublimation erhalten, eine durchscheinende, zähe, weisse Masse von faserig aneinandergereihten regulären Oktaëdern dar. Beim Erhitzen verflüchtigt

Figur 25.



es sich vollständig, ohne zu schmelzen. Es schmeckt salzig und scharf und löst sich leicht in Wasser ($^{37}/_{100}$) unter starker Temperaturerniedrigung. Es findet Anwendung in der Medizin, zum Löten, sowie beim Verzinnen und Verzinken des Kupfers, Eisens und Messings und endlich in der Färberei.

Ammoniumsulfat (schwefelsaures Ammon), $(NH_4)_2SO_4$, wird im Grossen durch Sättigen der Gaswässer der Gasfabriken mit Schwefelsäure gewonnen. Man reinigt es, indem man es zur Zerstörung organischer Verunreinigungen gelinde erhitzt und von neuem krystallisieren lässt. Das Ammoniumsulfat ist ein

in farblosen rhombischen Prismen krystallisierendes Salz, welches sich bis zu einer Temperatur von 180° unzersetzt erhitzen lässt. Es ist das billigste der Ammoniumsalze und dient zur Darstellung anderer Ammoniumverbindungen und zur Düngung der Felder.

Ammoniumnitrat (salpetersaures Ammonium), $(NH_4)NO_3$, wird durch Sättigen von Salpetersäure mit Ammoniumkarbonat erhalten. Es schmilzt beim Erhitzen und zerfällt dann in Stickstoffoxydul und Wasser:

$$(NH_4)NO_3 = 2H_2O + N_2O.$$

Ammoniumkarbonat (kohlensaures Ammon). Das Ammoniumkarbonat des Handels ist eine Mischung von zweifachsaurem Ammoniumkarbonat mit Ammoniumkarbamat, $(NH_4)HCO_3 + (NH_2)CO \cdot O(NH_4)$, und wurde früher, verunreinigt mit brenzlichem Öl, durch trockene Destillation von Knochen, Hirschhorn (Hirschhornsalz) und anderen stickstoffhaltigen organischen Substanzen gewonnen. Jetzt wird es durch Sublimation eines Gemenges von Calciumkarbonat (Kreide) und Ammoniumsulfat dargestellt. Es bildet eine weisse, durchscheinende Masse, welche stark nach Ammoniak riecht, was daher kommt, dass sie unter Ammoniakverlust zu einem Pulver von zweifach-saurem Ammoniumkarbonat zerfällt. Es ist im kalten Wasser leicht löslich. Schon bei etwa 60° verflüchtigt es sich volständig und unzersetzt. Es wird in der Medizin, bei der Darstellung der Gummibälle, sowie in der Kuchenbäckerei statt der Hefe zum Auftreiben des Teiges angewendet.

Natriumammoniumphosphat oder **Phosphorsalz,** $Na(NH_4)HPO_4$, wird dargestellt, indem man eine Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat, Na_2HPO_4, mit Salmiak versetzt und krystallisieren lässt. Es bildet farblose, monokline Krystalle, schmilzt in der Hitze, verliert dabei Wasser und Ammoniak und verwandelt sich in Natriummetaphosphat, welches ein klares Glas bildet, das die Eigenschaft besitzt, Metalloxyde aufzulösen und dadurch eine charakteristische Färbung anzunehmen. Es wird zu Lötrohrversuchen angewendet.

Erkennung siehe Seite 32.

Rubidum, $Rb' = 85{,}2$, und Cäsium, $Cs' = 133$, finden sich sehr verbreitet, jedoch nur in sehr geringer Menge und immer im gebundenen Zustande, als Begleiter des Natriums und Kaliums. Das Rubidium ist silber-

weiss, sehr weich, hat das V.-G. = 1,5 und schmilzt bei 38,5°. Das Cäsium ist das elektropositivste aller bis jetzt bekannten Elemente. Sein V.-G. = 1,9. Beide Metalle wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff entdeckt.

Auch das Lithium, Li' = 7, findet sich in spärlicher, aber ziemlich allgemeiner Verbreitung ebenfalls in Gemeinschaft mit Natrium und Kalium. Es ist silberweis, weich, das leichteste der Metalle (V.-G. = 0,6) und schmilzt bei 180°. Die Eigenschaften der Verbindungen sind denen der vorhergehenden Alkalimetalle ähnlich; nur ist das Hydroxyd, Karbonat und Phosphat schon viel schwerer löslich und bildet das Lithium insofern einen Übergang zu den Metallen der nächstfolgenden Gruppe. Das Lithium wurde 1817 von Arfvedson entdeckt.

Anhang zu den Alkalimetallen.

1. Massanalyse.

Die Quantität eines Elementes oder einer Verbindung in einer gegebenen Substanz ermittelt man entweder durch Wägung oder Messung; erstere Art der quantitativen Analyse heisst Gewichtsanalyse, letztere Art volumetrische Analyse, Titrier- oder Massanalyse. Die zu massanalytischen Versuchen angewendeten Lösungen heissen Probelösungen, Normallösungen oder titrierte Lösungen und werden durch graduierte Röhren, Büretten und Pipetten, gemessen. Von den verschiedenen Arten der Massanalyse erwähnen wir hier nur die Sättigungsanalysen (Alkalimetrie und Acidimetrie).

Alkalimetrie und Acidimetrie. Die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche, Soda etc. und der Säuren beruht auf der Eigenschaft der Alkalien, mit den starken Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure, Salpetersäure) normale Salze zu bilden, welche auf die Lackmustinktur nicht verändernd einwirken, während die kleinste Menge freier Säure dieselbe rot, die kleinste Menge des freien Alkalis die rote Tinktur blau färbt.

Aus der Gleichung

$$2\,NaOH + H_2C_2O_4 \cdot 2aq. \cdot = Na_2C_2O_4 + 4\,H_2O$$

Natriumhydroxyd, Oxalsäure, Natriumoxalat, Wasser,

folgt, dass 40 Tle. (1 Mol.) Natriumhydroxyd 63 Tle. ($^1/_2$ Mol.) krystallisierte Oxalsäure erfordern, um ein normales, gegen Lackmusfarbe sich neutral verhaltendes Salz zu bilden.

Zur Ausführung der Methode hat man sich also zwei Probelösungen herzustellen, von denen die eine (Normaloxalsäure) im Liter = 1000 ccm 63 g Oxalsäure, die andere (Normalnatriumlösung) im Liter 40 g Natriumhydroxyd enthält.

Normaloxalsäure. Man bringt 63 g reine krystallisierte Oxalsäure in eine Literflasche, füllt diese zwei Drittel mit Wasser und bewirkt die Lösung durch Umschwenken; dann füllt man mit Wasser zum Liter auf.

Normalnatriumlösung. Man stellt dieselbe mit Hilfe der Normaloxalsäure auf folgende Weise dar. Man nimmt 10 ccm verdünnte Natriumlauge, fügt einige Tropfen Lackmustinktur zu und lässt so lange Normaloxalsäure zutropfen, bis die Flüssigkeit eben rot wird. Hat man hierzu z. B. 14,6 ccm gebraucht, so enthalten diese und 10 ccm der Natriumlösung äqui-

valente Mengen wirksamer Substanz. Um also eine der Normalsäure gleichstehende Natriumlösung zu erhalten, muss man 10 ccm zu 14,6 oder 685 ccm zu 1000 ccm auffüllen, d. h. man misst 685 ccm obiger Natriumlauge ab und setzt soviel Wasser zu, dass das Ganze 1000 ccm beträgt. Die so erhaltene Natriumlösung und die Säurelösung neutralisieren sich Kubikzentimeter für Kubikzentimeter.

Ein Liter Normalsäurelösung (enthaltend $^1/_2$ Mol. Oxalsäure) vermag 1 Mol. jeder monohydrischen, $^1/_2$ Mol. jeder dihydrischen Base zu sättigen; umgekehrt vermag ein Liter Normalnatriumlösung (enthaltend 1 Mol. Natriumhydroxyd) 1 Mol. jeder monohydrischen, $^1/_2$ Mol. jeder dihydrischen Säure zu sättigen. Hieraus folgt, dass 1 ccm ($^1/_{1000}$ des Liters) der Probelösungen wechselseitig den tausendsten Teil der soeben angegebenen Mengen von Säuren und Basen zu sättigen vermag. Es sättigt also:

1 ccm Normalsäurelösung:	0,040 g	Natriumhydroxyd,
	0,056 „	Kaliumhydroxyd,
	0,069 „	Kaliumkarbonat,
	0,053 „	Natriumkarbonat u. s. w.
1 ccm Normalnatronlösung:	0,063 g	krystall. Oxalsäure,
	0,0365 „	Chlorwasserstoffsäure,
	0,063 „	Salpetersäure,
	0,049 „	Schwefelsäure u. s. w.

Da der Übergang von Rot in Blau besser zu beobachten ist, als der aus Blau in Rot, so verfährt man bei Ausführung der Methode folgendermassen. Man wägt eine bestimmte Quantität der festen Substanz ab, löst in wenig Wasser, setzt Lackmustinktur und dann überschüssige Probesäure zu, so dass die blaue Farbe in entschiedenes Rot übergeht. Hierauf setzt man vorsichtig solange von der Probenatriumlösung zu, bis die Farbe eben von Rot in Blau umschlägt. Da sich Natriumlösung und Säurelösung Volumen für Volumen neutralisieren, so braucht man nur das verbrauchte Volumen der Natriumlösung von dem Volumen der angewandten Säure abzuziehen und den Rest der Kubikzentimeter mit den oben für die Alkaliverbindungen angegebenen Faktoren zu multiplizieren. Da die Alkalikarbonate beim Hinzufügen der Probesäure Kohlensäureanhydrid entwickeln, wodurch die Flüssigkeit eine weinrote Farbe annimmt und das Ende der Reaktion schwer erkennen lässt, so entfernt man bei Bestimmung der Alkalikarbonate vor dem Zurücktitrieren der Normalsäure das Kohlensäureanhydrid durch Kochen.

Beispiel. 3 g käuflicher Pottasche wurden in Wasser gelöst, Lackmustinktur und 40 ccm Probesäure zugesetzt und gekocht, bis alles Kohlensäureanhydrid entwichen war. Dann wurde die überschüssige Säure mit Probenatriumlösung gesättigt.

Angewandte Probesäure	40 ccm
Zurück an Probenatriumlösung .	2,6 „
Rest . .	37,4 ccm,

folglich enthalten die 3 g angewandter Pottasche 37,4 · 0,069 = 2,5806 g oder 86 Proz. Kaliumkarbonat.

Ganz in derselben Weise, wie man den Gehalt der Alkalien bestimmt, findet man unter Anwendung der Probenatriumlösung den Prozentgehalt der verschiedenen Säuren.

Beispiel. Zu 3 ccm verdünnter Salzsäure von 1,1 V.-G. = 3,3 g wurde Lackmustinktur hinzugefügt und Probenatriumlösung bis zur Sättigung zugesetzt. Es wurden 18 ccm Normalnatriumlösung verbraucht, folglich enthalten die 3 ccm = 3,3 g Salzsäure 18 · 0,0365 = 0,657 g oder 20 Proz. HCl.

2. Spektralanalyse.

Wie schon im Vorhergehenden erwähnt wurde, erteilen gewisse Körper, wie die Salze der Alkalimetalle, wenn sie in die Lötrohrflamme oder eine andere nicht leuchtende Flamme gelangen, derselben eine eigentümliche Färbung. Offenbar beruhen diese Färbungen darauf, dass die genannten Körper durch die Hitze der Flamme sich verflüchtigen, denn z. B. Platin, welches bei der Temperatur der Flamme nicht flüchtig ist, färbt dieselbe auch nicht. Schon seit längerer Zeit werden diese Färbungen von den Chemikern als Mittel zur Erkennung der Anwesenheit genannter Körper benützt. Vollkommen sicher und selbst in den kleinsten Mengen lässt sich das Vorhandensein dieser Substanzen nachweisen, wenn man die Flamme statt mit dem blossen Auge durch ein Prisma beobachtet.

Lässt man einen Lichtstrahl auf ein dreiseitiges Glasprisma so fallen, dass er zwei nicht parallele Flächen passieren muss, so wird er gebrochen oder von seinem Wege abgelenkt; und diese Ablenkung ist bei jeder Farbe eine andere. Beobachtet man auf diese Weise rein weisses Licht, z. B. das einer Kerzenflamme, so sieht man einen ununterbrochenen farbigen Streifen, indem weisses Licht aus verschieden gefärbten Strahlen zusammengesetzt ist, in welche es durch das Prisma zerlegt wird. Man nennt ein solches farbiges Band, in welchem man die sogenannten Regenbogenfarben, Rot, Orange, Gelb, Grün, Hellblau, Indigoblau, Violett, unterscheiden kann, ein Spektrum. Alle glühenden festen oder flüssigen Körper (die leuchtende Kerzenflamme enthält feste Kohlenstoffteilchen), wie das Drumondsche Kalklicht, oder ein weissglühendes geschmolzenes Metall geben ein solches ununterbrochenes Spektrum; ein zum Glühen erhitztes Gas dagegen erzeugt ein gebrochenes Spektrum, welches aus einzelnen hellen Bändern oder Linien (Spektrallinien) besteht und diese Linien sind so charakteristisch für bestimmte Körper, dass man aus ihnen die Natur der gasbildenden Substanz erkennen kann. Lässt man z. B. das Licht einer durch eine Natriumverbindung gefärbten Flamme des Bunsenschen Brenners oder des Alkohols auf das Prisma fallen, um es analog dem weissen Lichtstrahl in seine farbigen Komponenten zu zerlegen, so erhält man den grössten Teil des Sehfeldes mehr oder weniger dunkel, nur an einer bestimmten Stelle ist eine kräftige gelbe Linie; alles andere Licht fehlt in dieser Flamme, daher die betreffenden Stellen dunkel bleiben. Hat man zur Färbung der Flamme eine Kaliumverbindung genommen, so besteht das Spektrum aus einer hellroten und einer blauen Linie. Sind in einer Flamme Natrium- und Kaliumverbindungen zugleich vorhanden, so sind im Spektrum desselben neben der gelben Natriumlinie die beiden

Kaliumlinien so deutlich sichtbar, als ob kein Natrium vorhanden wäre. Andere Elemente und ihre Verbindungen geben wieder für sie charakteristische Farbenbilder. Man nennt diese Methode der chemischen Analyse die Spektralanalyse und den dazu verwendeten Apparat, dessen Hauptteil ein Flintglasprisma ist, das Spektroskop.

§ 28. Leichtmetalle der Magnesiumgruppe (Erdalkalimetalle).

Calcium. Ca'' = 40 (39,91).

Vorkommen. Das Calcium findet sich als solches in der Natur nicht, dagegen kommt es in Form von Salzen in grossen Quantitäten und sehr verbreitet in allen drei Naturreichen vor. Die wichtigsten calciumhaltigen Mineralien sind Flussspat $CaFl_2$, Anhydrit, $CaSO_4$, Gips, $CaSO_4 \cdot 2$ aq. H_2O, Apatit, $Ca_5Cl(PO_4)_3$, Calcit, (Kalkstein), $CaCO_3$. Als Silikat bildet es den wesentlichen Bestandteil mehrer Mineralien.

Flussspat (Fluorit), $CaFl_2$, findet sich in Würfeln, die jedoch nach den Flächen des Oktaeders spaltbar sind, selten in Oktaedern, auch derb. Er ist farblos, meistens aber gelb, grün, violett, blau etc. gefärbt, glasglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig: H. 4; V.-G. 3,2. Die durchsichtigen Stücke fluoreszieren auffallend.

Der Flussspat findet sich häufig auf Erzgängen, vorzüglich im sächsischen und böhmischen Erzgebirge, Harz, Welsendorf bei Regensburg. Er dient zur Herstellung von Email, zur Darstellung der Flusssäure und zum Glasätzen.

Gips, $CaSO_4 \cdot 2$ aq. H_2O, erscheint in monoklinen, nach einer Richtung vollkommen spaltbaren Krystallen, häufig Zwillingsbildungen, ausserdem in kugeligen, plattenförmigen und derben Massen von faserigem, feinkörnigem und dichtem Gefüge. Er ist wasserhell, weiss, oft grau, gelb und rot gefärbt, hat Glasglanz, auf den vollkommenen Spaltungsflächen Perlmutterglanz und ist durchsichtig bis undurchsichtig; H. 2, V.-G. 2,5; in Wasser sehr wenig löslich, ohne Geschmack zu erregen, verliert in der Hitze Wasser und lässt sich dann leicht zu einem Pulver zerreiben.

Man unterscheidet folgende Abänderungen:

a) Gipsspat, plattenförmige Massen mit parallelblätterigem Gefüge, welche sich schon mit dem Messer in dünne, biegsame, durchsichtige Blätter

spalten lassen. Wenn er in grösseren Tafeln vorkommt, wird er auch Fraueneis oder Frauenglas genannt.

b) Fasergips, durchscheinend, aus parallel verbundenen seideglänzenden Gipsfasern bestehend.

c) Alabaster, weiss, durchscheinend, mit feinkörnigem Gefüge.

d) Gewöhnlicher Gips, weiss oder verschieden gefärbt, undurchsichtig, ist der beständige Begleiter des Steinsalzes.

Der Gips gehört zu den verbreitetsten Mineralien. Schöne Krystalle kommen vor zu Berchtesgaden (Bayern), Bex (Schweiz), Hall (Tirol), Montmatre bei Paris, Alabaster bei Volterra in Toskana. Der Alabaster wird zu Uhrgestellen, Vasen und verschiedenen Luxusartikeln verarbeitet und der gewöhnliche Gips als Düngemittel, gebrannt zur Herstellung von Abgüssen etc. (S. 139) benützt.

Anhydrit (Muriacit), $CaSO_4$, bildet rhombische Krystalle, kommt aber meist in krystallinisch derben Massen vor. Er ist weiss, gelb, bläulichweiss etc. und ist durch grössere Härte (3,5) und höheres Volumgewicht (2,8) von dem oft sehr ähnlichen Gips zu unterscheiden. Er findet sich häufig mit Gips und Steinsalz in den Lagern der Salzgebirge.

Apatit, $Ca_5Cl\,(PO_4)_3$; Cl zuweilen durch Fl vertreten. Er bildet hexagonale Krystalle, nierenförmige Gestalten mit faserigem und derbe Massen mit körnigem und dichtem Gefüge. Er ist farblos, gewöhnlich aber grün, blau, violett, rot gefärbt, durchsichtig bis durchscheinend; H. 5; V.-G. 3,2.

Der Apatit findet sich häufig auf Gängen und Lagern. Fundorte sind Ehrenfriedensdorf (Sachsen), Zinn- und Schlackenwald (Böhmen). Der dichte Apatit, welcher auch Phosphorit genannt wird, findet sich zu Amberg (Bayern), bei Staffel (Nassau) und zu Logrosan (Spanien). Er wird zur Düngung des Bodens benutzt.

Kalkspat, Calcit (Kalkstein), $CaCO_3$, ein geringer Teil Ca ist oft durch Mg, Fe, Mn oder Zn vertreten. Er krystallisiert hexagonal in einfachen Gestalten und Kombinationen, an denen bald das Rhomboeder, bald das Skalenoeder, bald das hexagonale Prisma vorherrscht. Ausserdem findet er sich in Pseudomorphosen, als Versteinerungsmaterial, in derben Massen mit körnigem, stengeligem, faserigem, dichtem und erdigen Gefüge. Er ist parallel den Rhomboederflächen, vollkommen spaltbar,

wasserhell oder weiss, oft aber mannigfaltig gefärbt, glasglänzend, durchsichtig mit doppelter Strahlenbrechung bis undurchsichtig. H. 3; V.-G. 2,7; v. d. L. unschmelzbar, nach dem Glühen basisch reagierend; löst sich in Säuren unter Brausen leicht auf.

Man unterscheidet folgende Abänderungen des Kalkspats:

a) Eigentlicher Kalkspat begreift die frei auskrystallisierten und die spaltbaren grosskörnigen und stengeligen Abänderungen. Die reinsten durchsichtigen haben ausgezeichnete doppelte Strahlenbrechung, so dass Gegenstände, durch dieselben gesehen, doppelt erscheinen; sie heissen Doppelspat.

b) Körniger Kalkstein oder Marmor mit grob-, klein- und feinkörnigem Gefüge und weissen grauen und anderen Farben.

c) Dichter oder gemeiner Kalkstein ist verschieden gefärbt und am weitesten verbreitet. Er enthält häufig Versteinerungen. Durch Kohle schwarzgefärbter Kalkstein wird als Anthrakonit bezeichnet. Die Kreide ist eine erdige, weisse. leicht zerreibliche Abänderung des Kalksteins.

d) Kalksinter entsteht noch fortwährend aus kalkhaltigem Gewässer. So entstehen jene mannigfaltigen, oft zierlichen Gebilde, die Tropfsteine (Stalaktiten, Stalagmiten), wenn kalkhaltiges Wasser von der Decke einer Höhle zum Fusse derselben herabtropft (Sophienhöhle in der Fränkischen Schweiz, Adelsberger Höhle in Krain) und der Kalktuff, wenn das Abdunsten beim Herabfliessen an den Wänden erfolgt.

Der Kalkspat ist eines der am meisten verbreiteten Mineralien; er findet sich Lager, Stöcke, Gänge, Adern bildend, in den meisten Gebirgsformationen und bildet in einigen sogar die Hauptmasse. Der reine, weisse, feinkörnige Marmor (Statuenmarmor) findet sich insbesondere bei Schlanders (Tirol), bei Karrara (Italien), auf der Insel Paros und am Gebirge Pentelikon (Griechenland), die Kreide vorzüglich in Frankreich und England.

Die Anwendung des Kalkspats ist eine sehr mannigfaltige und ausgedehnte. Der Marmor dient zu Bauten, Bildhauerarbeiten, Ornamenten, Tischplatten u. dergl. Die härteren Sorten des dichten Kalksteins, welche Politur annehmen und schöne Färbung zeigen, werden gewöhnlich auch Marmor genannt und wie dieser verwendet. Der bei Solenhofen (Bayern) gebrochene schieferige dichte Kalkstein (lithographischer Stein) dient zu lithographischen Arbeiten und zu Flurplatten. Der gewöhnliche dichte Kalkstein wird als Bau- und Pflasterstein, als Zuschlag bei Hüttenprozessen, zur Glas- und Sodafabrikation, als Düngemittel, im gebrannten Zustande zur Bereitung des

Mörtels etc. verwendet. Die Kreide findet als Zeichen- und Schreibmaterial, als Putz- und Poliermittel Anwendung.

Aragonit, $CaCO_3$, erscheint in rhombischen Krystallen, ausserdem in kugeligen, tropfsteinartigen und derben Massen. Er ist weiss, oft gelblich, graulich etc. gefärbt und übertrifft den Kalkspat, mit dem er gleiche Zusammensetzung hat, in der Härte (3,5) und im Volumgewicht (3).

Der Aragonit entsteht überall, wo sich Calciumkarbonat aus heisser Lösung abscheidet. So entsteht der Sprudelstein und Erbsenstein am Karlsbader Sprudel. Eine ästig verzweigte, bei Eisenerz in Steiermark vorkommende Varietät heisst Eisenblüte. Der Aragonit findet sich auf Erzlagerstätten in Aragonien, bei Zittau (Sachsen), Steinheim (Hessen), Friedrichshall (Württemberg).

Gewinnung und Eigenschaften. Das Calcium erhält man durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides als ein hellgelbes, leicht oxydierbares Metall, welches das Wasser zersetzt. V.-G. = 1,6.

Das Calcium (Strontium und Barium) wurde 1808 von Davy, in reinem Zustande von Bunsen und Matthiessen aber erst 1855 dargestellt.

Verbindungen.

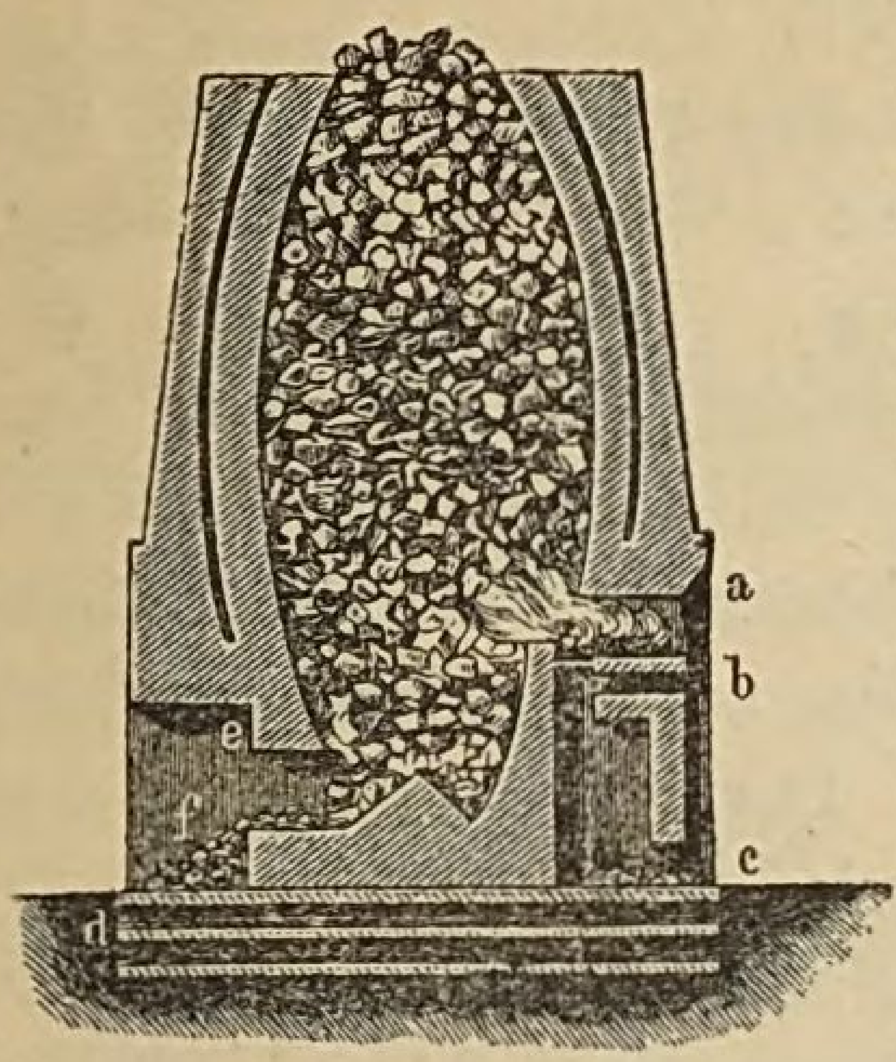
Calciumoxyd, CaO, und **Calciumhydroxyd**, $Ca(OH)_2$. Das Calciumoxyd, gewöhnlich Kalk, auch Ätzkalk oder gebrannter Kalk genannt, erhält man durch Glühen des reinen Karbonats, z. B. des weissen Marmors:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Wegen der ausgedehnten Anwendung des gebrannten Kalkes wird dieser im grossen durch Glühen von Kalksteinen (Calciumkarbonat) in Schachtöfen (Kalköfen) Figur 26 dargestellt. Durch Öffnungen am unteren Teile des Ofens bei f wird der gebrannte Kalk abgezogen, während der Ofen von oben fortwährend mit neuen Kalksteinen beschickt wird.

Der Kalk bildet eine ziemlich harte, weisse Masse von der Gestalt der gebrannten Stücke. Er ist einer der feuerbeständigsten Körper und lässt sich durch keine erreichbare Hitze schmelzen, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäureanhydrid an, zerfällt dabei zu einem feinen weissen Pulver, gibt

Figur 26.



aber das anfangs aufgenommene Wasser allmählich unter Austausch gegen Kohlensäureanhydrid wieder ab und hinterlässt zuletzt Calciumkarbonat. Man muss ihn desshalb wohl verschlossen aufbewahren. Besprengt man Kalk mit Wasser, so bläht er sich stark auf, bekommt unter eigentümlichem Geräusche Risse und zerfällt unter bedeutender Wärmeentwickelung zu einem feinem Pulver, dem Calciumhydroxyd oder gelöschtem Kalk. Wird bei diesem sogenannten Löschen des Kalkes mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydroxydes erforderlich ist, so löst dieses etwas Calciumhydroxyd auf und bildet mit dem ungelösten Calciumhydroxyd mehr oder weniger breiige oder flüssige Massen, den Kalkbrei oder die Kalkmilch. Lässt man Kalkmilch eine Zeitlang ruhig stehen, so setzt sich das ungelöste Calciumhydroxyd ab und man hat dann über demselben eine gesättigte Lösung von Calciumhydroxyd ($^1/_{800}$), das Kalkwasser. Das Kalkwasser schmeckt und reagiert stark basisch, zieht an der Luft schnell Kohlensäureanhydrid an und überzieht sich mit einer feinen Haut von Calciumkarbonat.

Der in der Natur vorkommende Kalkstein enthält meist kleinere oder grössere Mengen von Magnesium- und Eisenkarbonat, Thon etc., und die Eigenschaften des gebrannten Kalkes sind von der Menge und der Natur dieser Beimengungen sehr abhängig. Der aus reineren Kalksteinen gewonnene Kalk erhitzt sich mit Wasser bedeutend, und gibt einen sich fettig anfühlenden Brei, man nennt ihn fetten Kalk. Kalksteine dagegen, welche viele fremde Beimengungen enthalten, geben Kalk, welcher sich mit Wasser nur wenig erhitzt, dabei nicht bedeutend aufschwillt und einen kurzen, sich körnig anfühlenden Brei gibt, man nennt ihn mageren Kalk. Solche Kalksteine geben bei zu heftigem Brennen Kalk, welcher sich mit Wasser nicht löscht und totgebrannter Kalk genannt wird; die Ursache davon ist die Vereinigung der Bestandteile des Thones mit dem Kalk zu einem schmelzbaren Silikat.

Der gelöschte Kalk ist die billigste starke Base und dient deshalb zur Darstellung vieler chemischer Präparate, ferner in der Gerberei zum Enthaaren der Häute, in der Färberei und Seifensiederei, zum Reinigen des Leuchtgases, als Poliermittel (Wienerkalk), zu Kitten u. s. w. Seine wichtigste Anwendung aber ist die zur Bereitung von Mörtel. Derselbe ist eine aus Kalk, Sand und Wasser bereitete, allmählich erhärtende Masse, welche teils

zur Verbindung der Bausteine, teils zum Abputz etc. dient. Man unterscheidet Luftmörtel und Wassermörtel.

Luftmörtel, Man erhält ihn, indem man den gebrannten Kalk mit ungefähr $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser übergiesst und 1 Vol. des entstandenen Kalkbreies mit etwa 2 bis 3 Vol. Sand innig mengt. Das Festwerden des Mörtels, welches nur bei langsamem Austrocknen erfolgt, beruht darauf, dass das beim Verdunsten des Wassers zurückbleibende Calciumhydroxyd aus der Luft Kohlensäureanhydrid anzieht und zuerst in basisches und dann in normales Calciumkarbonat übergeht, welches mit den eckigen Sandkörnchen, wie mit den Bausteinen in innige Adhäsion tritt. Der Zusatz von Sand hat hauptsächlich den Zweck, das starke Zusammenschwinden des Kalkbreies beim Austrocknen zu verhindern. Durch die nur ganz allmählich vor sich gehende Verwandlung des Calciumhydroxydes in Calciumkarbonat erklärt sich der Umstand, dass frisch mit Mörtel geputzte Wände von Wohnzimmern, sobald sie zum ersten Male bezogen werden, mit Feuchtigkeit beschlagen, selbst wenn sie scheinbar ganz trocken waren. Das beim Atmen ausgeschiedene Kohlensäureanhydrid verbindet sich nämlich mit dem Calciumhydroxyd oder basischen Calciumkarbonat, wodurch die äquivalente Menge Wasser ausgeschieden wird. Um das Austrocknen der Wände von neugebauten Häusern zu beschleunigen, pflegt man daher einen Ofen mit glühenden Koks in den Zimmern aufzustellen und die Verbrennung ein bis zwei Tage zu unterhalten.

Wassermörtel (hydraulischer Mörtel). Der aus Kalkbrei und Sand hergestellte Mörtel kann nicht zu Bauten unter Wasser verwendet werden, da das Wasser Calciumhydroxyd löst und der Mörtel nicht erhärtet. Man bereitet für solche Bauten den Wassermörtel, indem man gewisse magere, 20 bis 30 Proz. Thon (Aluminiumsilikat) enthaltende Kalksteine schwach brennt, die gebrannten Steine (hydraulischer Kalk, Zement) unter Stampfen pulvert und dann mit Wasser allein oder mit Wasser und Sand mischt. Den sogenannten Portlandzement stellt man durch Brennen einer Mischung von Thon und Kalkstein her. Reiner hydraulischer Kalk erhärtet schnell an der Luft, bekommt aber Risse, was man durch Sandzusatz vermeidet. Unter Wasser erfolgt das Erhärten sowohl des reinen als des mit Sand gemengten hydraulischen Kalkes langsamer, gleichförmiger ohne Risse und Spalten, er eignet sich daher ganz vorzüglich zu Wasserbauten. Durch das Brennen erleidet der in dem hydraulischen Kalkstein enthaltene Thon dieselbe Veränderung, die ein Silikat erleidet, wenn wir dasselbe mit Natriumkarbonat aufschliessen. Es bildet sich teils amorphes Kieselsäureanhydrid, teils Calciumaluminat und Calciumsilikat, welche die Fähigkeiten besitzen, unter Aufnahme von Wasser zu einem steinähnlichen Doppelsilikat zu erhärten. Die Bildung dieses Silikats ist die Ursache der Erhärtung des Wassermörtels.

Ausser zur Bereitung des Wassermörtels dient der hydraulische Kalk zur Darstellung künstlicher Bausteine, wasserdichter Behälter, Haustreppen, Flurbelege, Ornamente, Dachplatten u. dergl. m.

Calciumsulfid, CaS, und **Calciumhydrosulfid**, Ca $(SH)_2$. Das Calciumsulfid erhält man durch Glühen von Calciumsulfat mit Kohle als

eine gelblichweisse Masse, welche sich beim Behandeln mit Wasser in Calciumhydrosulfid umsetzt. Letzteres erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkbrei als eine graue, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Masse. Es wird angewendet, um die Haare von der tierischen Haut wegzubeizen.

Calciumchlorid oder **Chlorcalcium**, $CaCl_2$, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Calciumkarbonat, sowie als Nebenprodukt bei der Darstellung des Kohlensäureanhydrids, des Ammoniaks etc. gewonnen. Es krystallisiert aus einer Auflösung in hexagonalen Prismen, $CaCl_2 \cdot 6\,aq.$, die sehr zerfliesslich und im Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung ungemein löslich sind; sie dienen deshalb zu Kältemischungen. Beim Erhitzen gibt es 4 Moleküle Wasser ab, während eine poröse, weisse Masse zurückbleibt, die man zum Trocknen der Gase u. s. w. verwendet. In der Rothglühhitze wird auch der Rest des Wassers abgegeben und das Calciumchlorid schmilzt. Ausser den erwähnten Anwendungen dient das Salz in der Lithographie, um das Feuchtbleiben der Steine, beim Modellieren, um das Feuchtbleiben des Thones zu bezwecken.

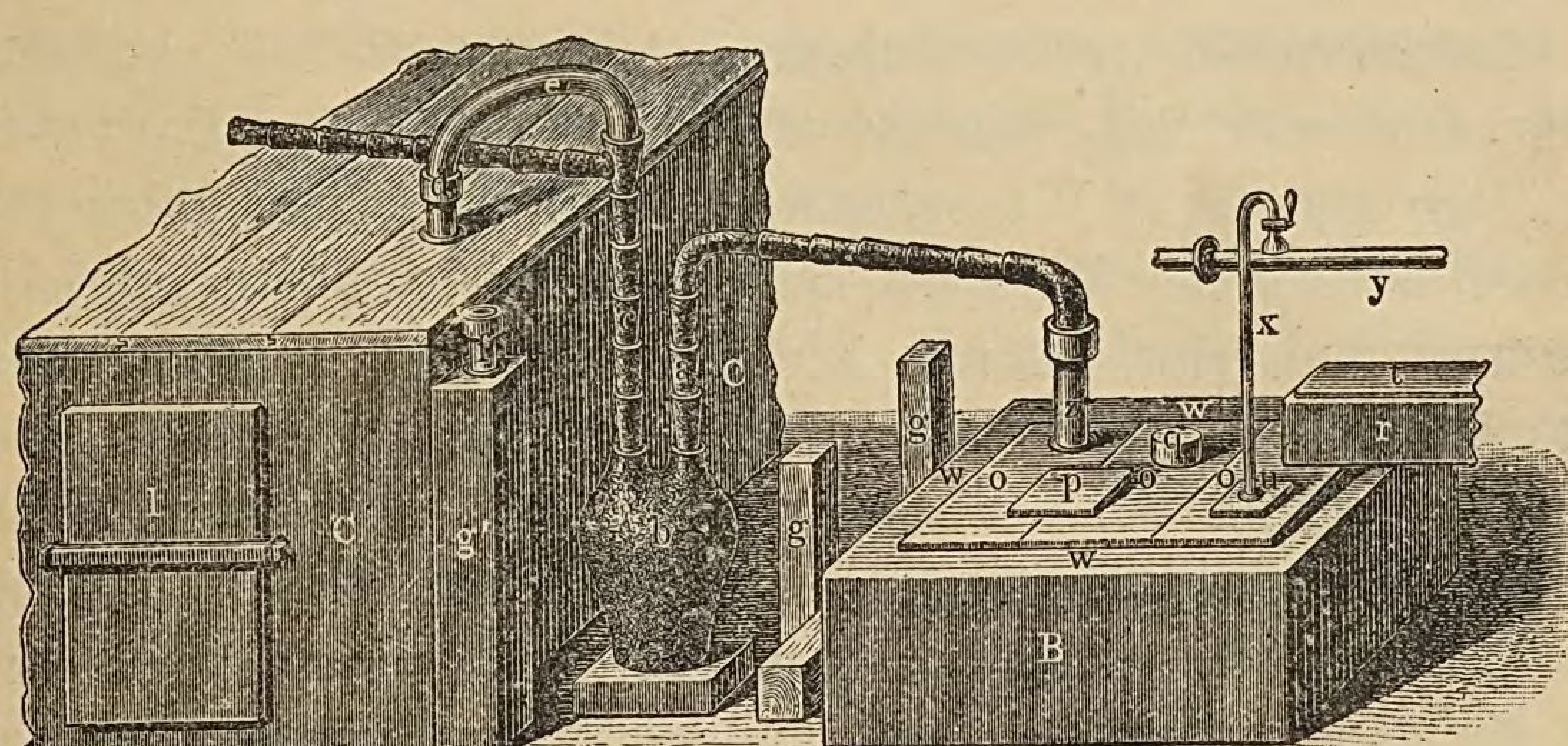
Chlorkalk oder **Bleichkalk**, $Ca(ClO)_2 + CaCl_2$, gewinnt man an Orten, wo, wie bei den Sodafabriken, sich als Nebenprodukt eine grosse Menge Salzsäure ergibt, durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf gelöschten Kalk:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Ein normales Präparat dieser Art würde 49 Proz. Chlor enthalten, allein es gelingt nie, einen mehr als 40 Proz. Chlor haltigen Chlorkalk darzustellen; gewöhnlich enthält er nur 20—30 Proz.

Zur Chlorentwicklung dient der mit einem Roste versehene Sandsteintrog Figur 27. B, der mit Platten o o o bedekt ist, bei p eine Öffnung zum

Figur 27.



Eintragen des Braunsteins auf den Rost, bei q eine ebensolche zum Eintragen der Salzsäure hat. Durch das Dampfrohr x y kann der Inhalt des Troges mitteltst Wasserdampf erwärmt werden. Das Chlor geht durch das Rohr z a in die Vorlage b (zur Aufnahme etwa verdichteten Wasserdampfes), dann von da durch c e d in die aus Steinen konstruierte, mit mehreren Etagen versehene Chlorkalkkammer CC, in welcher auf den Etagen das feuchte Calciumhydroxyd ausgebreitet ist. An der Ecke der Chlorkalkkammer ist ein Kanal g' angebracht, der unterirdisch mit dem Fabrikschornstein in Verbindung steht und oben ein Mundstück f trägt. Nach Beendigung der Absorption des Chlors bringt man das Verbindungsstück c e d mit f in Verbindung worauf der Schornstein das ungebundene Chlor rasch einsaugt, sobald man der Luft durch eine Öffnung am entgegengesetzten Ende der Kammer Zutritt gestattet. Ist der Rest des Gases abgesaugt, öffnet man die Thür, mengt den fertigen Chlorkalk durch Umschaufeln und verpackt ihn sofort gleich bei der Kammer in Fässer.

Der Chlorkalk ist ein weisses, lockeres, chlorähnlich riechendes Pulver. An der Luft zersetzt er sich nach und nach durch Einwirkung des Kohlensäureanhydrids, welches Unterchlorigsäureanhydrid austreibt und an dessen Stelle tritt, teils aber auch das Calciumhydroxyd in Calciumkarbonat verwandelt; auch zieht er vermöge seines Gehaltes an Calciumchlorid Wasser aus der Luft an und wird feucht, endlich schmierig. In Wasser löst er sich etwa zur Häfte, mit Zurücklassung von Calciumhydroxyd auf; die Lösung reagiert stark basisch und wirkt bleichend. An dieser bleichenden Wirkung des Chlorkalkes nimmt nur sein Calciumhypochlorit teil. Der Chlorkalk entwickelt mit Säuren Chlor und bietet daher ein bequemes Mittel dar, sich wässerige chlorhaltige Lösungen darzustellen:

$$Ca(ClO)_2 + 4HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 4Cl.$$

Man bedient sich des Chlorkalkes zum Bleichen baumwollener und leinener Stoffe, des Papierzeuges u. dgl. m., sowie zum Desinfizieren.

Calciumsulfat, (schwefelsaures Calcium), $CaSO_4$, kommt als Anhydrit und mit Wasser verbunden als Gips, $CaSO_4 \cdot 2aq.$ vor. Der Gips ist in Wasser etwas löslich ($^1/_{400}$) und daher in den meisten natürlichen Wässern, namentlich in den harten, enthalten, Erwärmt man Gips auf nur 120 bis 160°, so gibt er unter Verlust seiner Form, Festigkeit und Durchsichtigkeit Wasser ab und wird wasserfrei. Solcher gebrannter Gips nimmt mit Wasser in Berührung die abgegebene Menge wieder auf. Gips, der zu stark erhitzt wurde, verliert diese Eigenschaft und heisst totgebrannt. Auf der Eigenschaft des fein gepulverten und gebrannten Gipses

Wasser aufzunehmen, beruht seine Anwendung zu Abdrücken, Formen, Figuren, Wandverzierungen, zum Eingipsen, zur Herstellung von Gipsbrettern u. s. w. Rührt man ihn mit einer Leimlösung an, so gesteht er langsamer als mit reinem Wasser, bildet aber eine härtere Masse, Stuck oder Gipsmarmor, der man eine schöne Politur erteilen kann. Durch eingerührte Farbe wird der Stuck gefärbt und marmoriert.

Calciumphosphat (phosphorsaures Calcium), $Ca_3(PO_4)_2$, kommt mit Calciumchlorid und -fluorid verbunden als Apatit vor und ist ein Hauptbestandteil der Tierknochen und der unter dem Namen Guano in den Handel gebrachten Düngemittel. In reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich in bemerklicher Menge in Wasser, welches Kohlensäureanhydrid, Natriumchlorid, oder Ammoniumsalze enthält. In verdünnten Säuren ist es löslich, geht aber dabei in saures Calciumphosphat über. Es ist ein wertvolles Düngemittel.

Durch Vermischen von Schwefelsäure mit gepulverter Knochenasche, Phosphorit, Guano oder anderen Calciumphosphat enthaltenden Materialien und etwas Kochsalz stellt man das sogenannte Superphosphat dar, welches, da es lösliches saures Calciumphosphat enthält, als Düngemittel weit rascher als das unlösliche normale Calciumphosphat wirkt.

Calciumkarbonat (kohlensaures Calcium), $CaCO_3$, kommt als Kalkspat (Cal·cit) in hexagonalen und als Aragonit in rhombischen Krystallen vor. Künstlich erhält man es durch Fällen eines Calciumsalzes mit Alkalikarbonat als weisses Pulver. Es ist unlöslich in reinem Wasser, löst sich aber unter Bildung des sauren Salzes, $CaH_2(CO_3)_2$, einer blos in Lösung bekannten Verbindung, in kohlensäureanhydridhaltigem Wasser, und alles aus kalkhaltigem Boden kommende Wasser enthält das Karbonat in dieser Form. Wird solches Wasser gekocht oder der Luft ausgesetzt, so wird das saure Salz zersetzt und normales Karbonat unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäureanhydrid niedergeschlagen.

Wasser, welches durch einen Gehalt an Calciumkarbonat hart ist (vgl. S. 23), kann durch Kochen weich gemacht werden und heisst temporär hart; gipshaltiges hartes Wasser kann durch Kochen nicht weich gemacht werden, da sich der Gips nicht vollständig niederschlägt und man nennt es daher permanent hart.

Anwendung s. S. 133.

Calciumsilikat (kieselsaures Calcium) erhält man durch Zusammenschmelzen von Kieselsäureanhydrid mit Marmor. Je nach ihrer Zusammensetzung erweist sich die Verbindung als schmelzbar oder sehr strengflüssig bis unschmelzbar. Ein grosser Siliciumgehalt und ebenso ein grosser Calciumgehalt machen die Verbindung unschmelzbar. Calciumsilikat bildet den wesentlichen Bestandteil der meisten Glassorten.

Glas. Das Glas ist ein durch Schmelzen erhaltenes Gemenge verschiedener Silikate.

Die Silikate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, amorph und durchsichtig; die der Erdalkalimetalle sind in Wasser unlöslich, krystallinisch und undurchsichtig; beide Arten von Silikaten werden durch Säuren zersetzt. Ein Gemenge der beiden Arten dagegen ist amorph, durchsichtig und wird weder von Wasser noch von Säuren (Flusssäure ausgenommen) und auch nicht von alkalischen Flüssigkeiten angegriffen. Das gewöhnliche Glas ist ein solches Gemenge und besteht wesentlich aus Natrium- und Calciumsilikaten, welche annähernd der Formel $Na_2CaSi_6O_{14}$ entsprechen.

Als Rohmaterialien wendet man zur Glasfabrikation an:

Kieselsäureanhydrid, entweder als reinen Quarz, Sand oder Feuerstein.

Alkalien, als Pottasche (zu schwerschmelzbarem Glas oder Kaliumglas), calcinierte Soda oder Glaubersalz (zu leichtschmelzbarem Glas oder Natriumglas). Bei Anwendung von Glaubersalz wird soviel Kohle zugesetzt, dass das Natriumsulfat zu Natriumsulfit reduziert wird, welches durch das Kieselsäureanhydrid leichter zersetzt wird.

Kalk, entweder als Marmor, Kalkstein, bisweilen auch gebrannt und gelöscht.

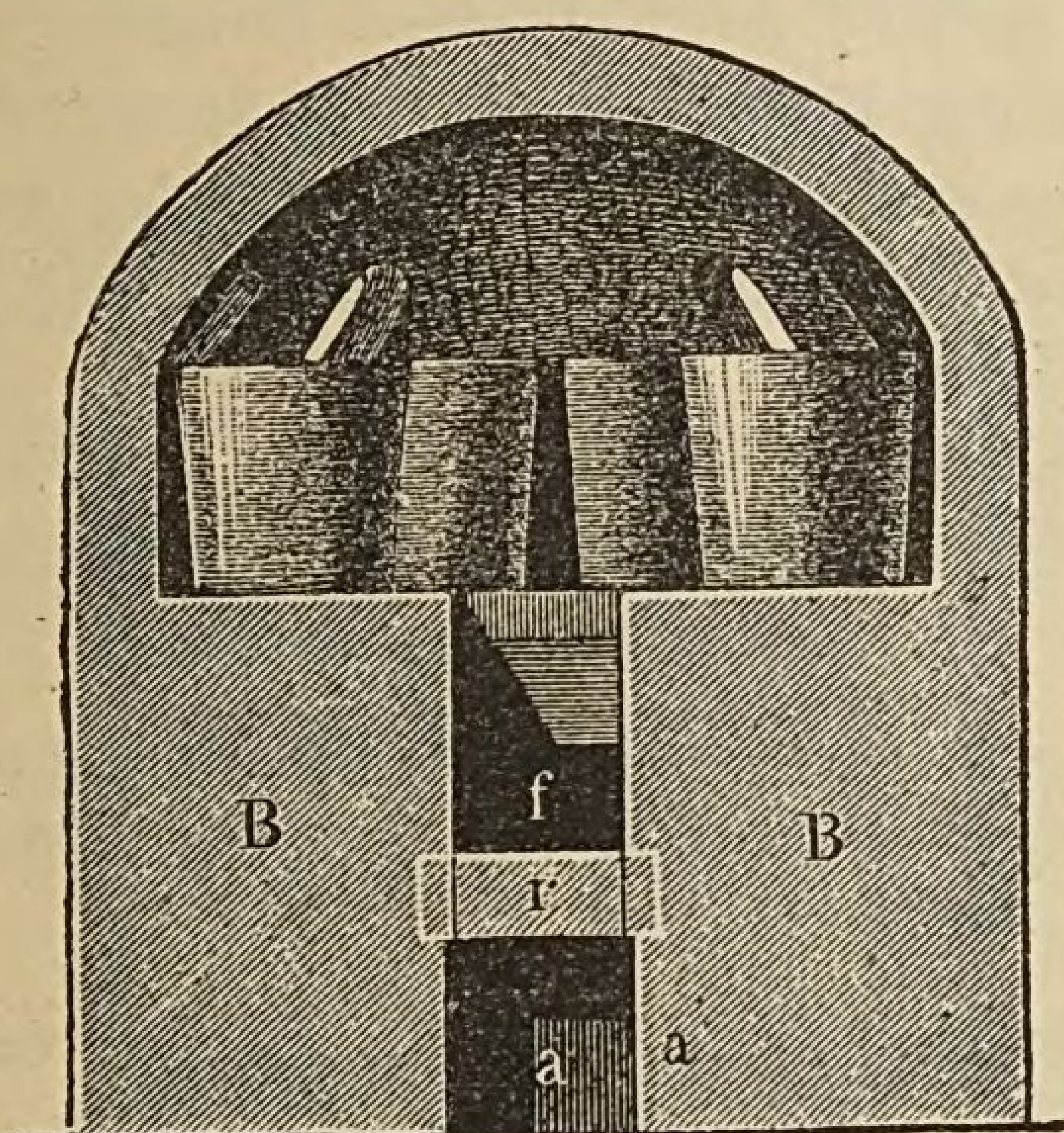
Bleioxyd oder Mennige zu Bleiglas, welches weich, leicht schmelzbar und stark lichtbrechend ist und deshalb als Krystallglas zu geschliffenen Gläsern und Luxusgegenständen und als Flintglas zu optischen Zwecken benutzt wird.

Ausser den genannten Substanzen setzt man noch kleine Mengen oxydierender Körper als Entfärbungsmittel zu. Solche Substanzen sind: Arsenigsäureanhydrid, Salpeter oder Braunstein Sie wirken durch Sauerstoffabgabe oxydierend auf kleine Kohlenteilchen, welche aus den Verbrennungsgasen in die Glasmasse gelangten und verwandeln das in den Rohmaterialien fast nie fehlende Eisenoxydulsilikat, welches das Glas schon in geringer Menge grün färbt, in Eisenoxydsilikat, welches nur, wenn es in bedeutender Menge vorhanden ist, das Glas gelb bis gelbbraun färbt, in geringer Menge aber keine sichtbare Färbung erteilt.

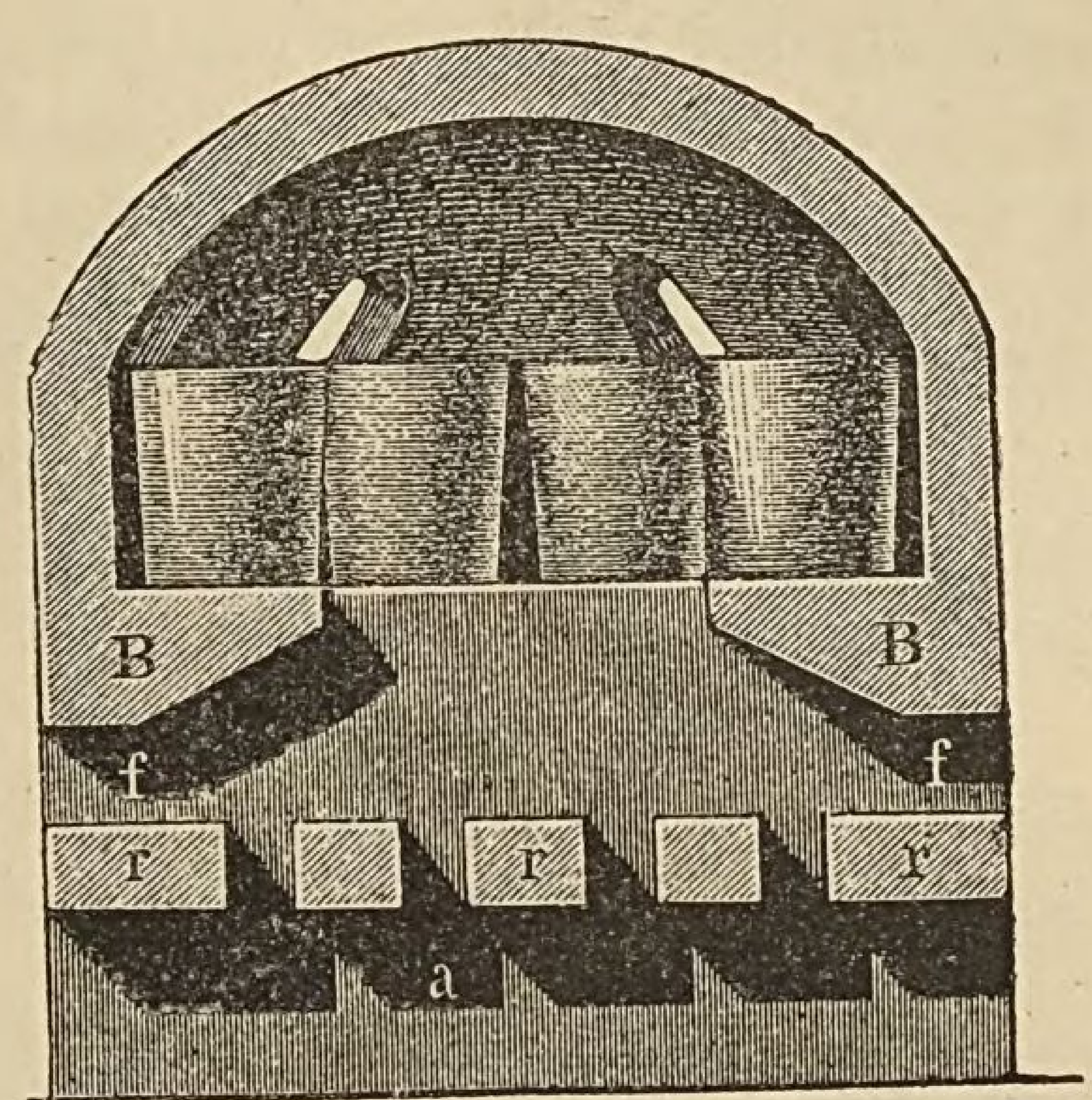
Die zur Fabrikation des Glases bestimmten Substanzen werden in feingepulvertem Zustande in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen, innig gemengt in die schon glühenden aus feuerfestem Thon gefertigten Häfen eingetragen, welche in einem besonders zu diesem Zwecke konstruierten Ofen stehen. Figur 28 und 29 zeigen uns die zu einander rechtwinkelig stehenden Aufrisse des Glasofens. f. ist die Feuerung, a der Aschenfall, welcher von den Thonsteinen r r, die den Rost

bilden, überdeckt ist, B B die Bank auf welcher die Häfen stehen. Vor jedem Hafen ist eine Öffnung in der Wand, das **Arbeitsloch**, durch wel-

Figur 28.



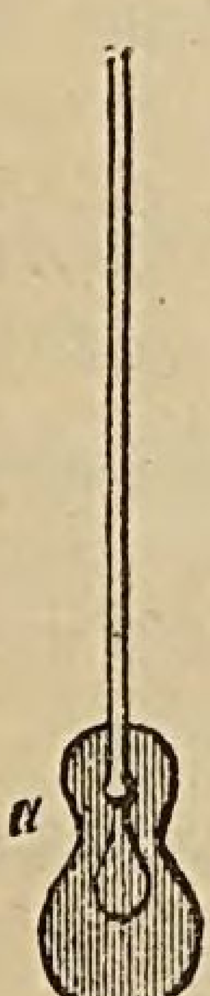
Figur 29.



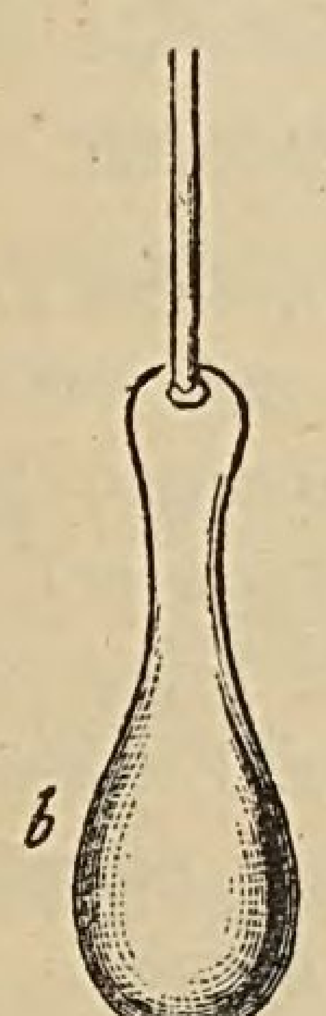
ches die Arbeiter Glasmasse aus dem Hafen nehmen können. Während des Schmelzens sind die Löcher durch Steine versetzt.

Die geschmolzene Glasmasse durchläuft beim Erkalten alle Grade der Weichheit, so dass sie sich durch Giessen (Spiegelglas) oder durch Blasen

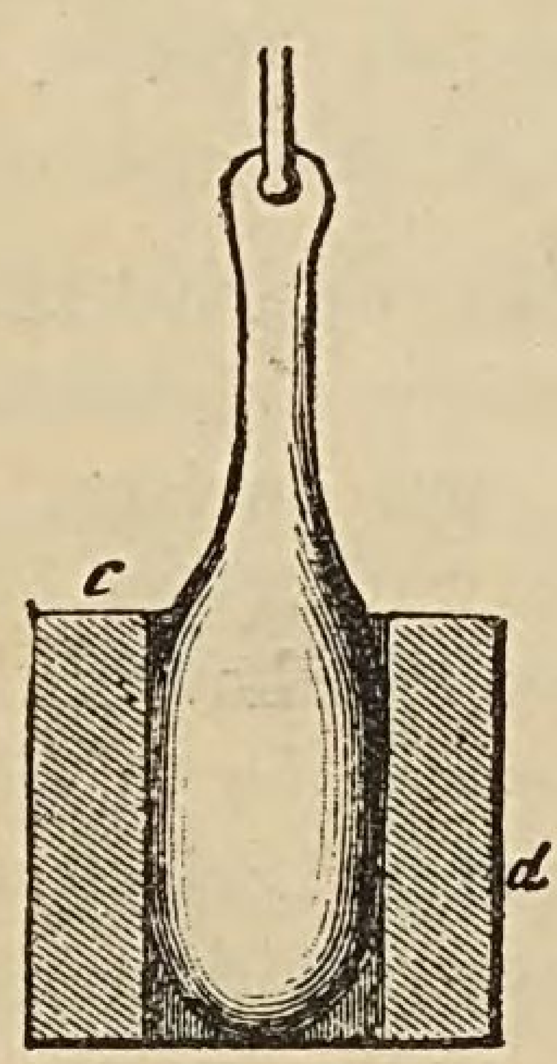
Figur 30.



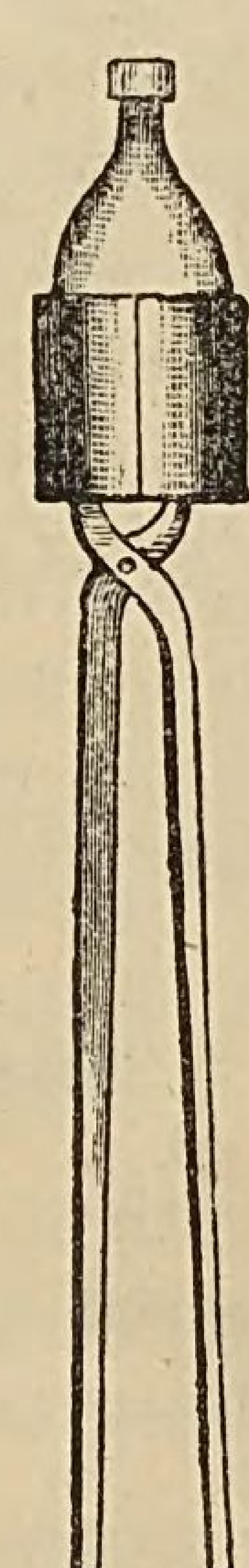
Figur 31.



Figur 32.



Figur 33.



(Hohlglas, Tafelglas) in jede beliebige Form bringen lässt. Das Blasen des Glases geschieht mittelst der **Pfeife**, einem etwa 1 Meter langen eisernen Rohre, welches der Arbeiter durch das Arbeitsloch in die Glasmasse des davorstehenden Hafens taucht. Es bleibt eine kleine Menge Glas an der Pfeife haften und aus dieser werden entweder aus freier Hand oder mit Hilfe einiger Geräte die verschiedensten Gegenstände geblasen. Fig. 30 bis 33 veranschaulichen uns die verschiedenen Stadien der Fabrikation einer Flasche.

Die an der Pfeife befestigte Glasmasse erhält zunächst durch Walzen und Ziehen unter gleichzeitigem Blasen eine längliche Form, (Fig. 30 und 31). Nachdem man sie angewärmt hat, senkt man sie in die aus Holz bestehende Form ein, und bläst sie unter Umdrehen zur Flasche von der Form Fig. 32 aus. Hierauf wärmt man den Boden an, drückt mittelst eines Eisenstabes den Boden ein und packt die Flasche mit der Flaschenzange Fig. 33. Man sprengt nun den Hals der Flasche, welcher noch an der Pfeife befestigt ist, ab, legt mittels eines Eisenstabes einen Glasfaden um denselben und schmilzt sodann den scharfen kantigen Rand des Halses um.

Gefärbtes Glas wird durch Zusatz gewisser Metalloxyde erzeugt, welche dem Glase dieselbe Färbung geben, die sie der Borax- und Phosphorsalzperle erteilen.

Email oder Schmelz ist ein farbloses oder gefärbtes Glas, welches durch Zusatz von Zinnoxyd oder Flussspat undurchsichtig gemacht worden ist.

Milchglas oder Beinglas wird durch Zusatz von 10 bis 20 Proz. weissgebrannter Knochen oder Kryolith zu durchsichtigem Glase erhalten. Nach dem Schmelzen ist es vollkommen klar und durchsichtig und erhält seine eigentümliche Trübung und Färbung erst durch Anwärmen.

Hartglas oder elastisches Glas erhält man durch Eintauchen des rotglühenden Glases in erhitztes Öl, Fett oder Teer und langsames Erkalten darin. Das so gewonnene Produkt ist viel weniger zerbrechlich und hält viel leichter Temperaturveränderungen aus, als gewöhnliches Glas.

Schlacken nennt man die bei den verschiedenartigsten metallurgischen Prozessen gebildeten glasartigen Massen. Sie sind Silikate von Calcium, Aluminium, Magnesium, Eisen und anderen Metallen.

Erkennung. Alkalikarbonate fällen aus den Lösungen der Calciumverbindungen weisses pulveriges Calciumkarbonat. Schwefelsäure und lösliche Sulfate geben einen weissen pulverigen Niederschlsg von Calciumsulfat, der aber in sehr verdünnten Lösungen und mit Gipslösung sich nicht bildet. Oxalsäure und lösliche Oxalate bringen einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat hervor, der in Wasser, Essigsäure und Ammoniumchlorid unlöslich, in verdünnter Salpeter- und Salzsäure löslich ist. Die flüchtigen Calciumverbindungen färben die Alkohol- und Lötrohrflamme gelbrot.

Strontium. $Sr'' = 87$ (87,3).

Das Strontium kommt besonders als Cölestin, $SrSO_4$, und Strontianit, $SrCO_3$, vor, aber seltener als Barium, mit welchem es die grösste Ähnlichkeit hat.

Cölestin, $SrSO_4$, krystallisirt in rhombischen Formen, ist weiss, bläulich oder gelblich gefärbt; H. 3; V.-G. 3,9; v. d. L. die Flamme purpurrot färbend. Fundorte sind Nörten in Han-

nover, Girgenti in Sizilien, Bristol in England. Er wird zur Darstellung der Strontiumpräparate verwendet.

Strontianit, $SrCO_3$, krystallisiert rhombisch, tritt aber auch in derben faserigen, meist grünlich oder gelblich gefärbten Massen auf. H. 3,5; V.-G. 3,7; v. d. L. die Flamme purpurrot färbend. Der Strontianit findet sich bei Strontian (Schottland), zu Bräunsdorf (Sachsen), Klausthal am Harz und dient zur Darstellung der Strontiumpräparate.

Das Strontium wird wie das Calcium dargestellt, hat ebenfalls eine gelbe Farbe und das V.-G. 2,5.

Entdeckung s. S. 134.

Verbindungen.

Strontiumoxyd oder **Strontian**, SrO, **Strontiumhydroxyd**, $Sr(OH_2)$, und **Strontiumsulfid**, SrS, werden gerade wie die entsprechenden Bariumverbindungen dargestellt (s. S. 144 u. 145) und sind denselben höchst ähnlich.

Strontiumchlorid oder **Chlorstrontium**, $SrCl_2 \cdot 6$ aq., wird durch Auflösen von Strontianit oder Strontiumsulfid in Salzsäure erhalten, ist in Wasser leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Es löst sich auch ziemlich leicht in Alkohol und erteilt der Flamme desselben eine purpurrote Färbung. Wegen letzterer Eigenschaft wird das Strontiumchlorid zur Erzeugung einer roten Alkoholflamme benutzt.

Strontiumsulfat (schwefelsaures Strontium), $SrSO_4$, findet sich als Cölestin, verhält sich wie das Bariumsulfat, ist aber in Wasser etwas löslich.

Strontiumnitrat (salpetersaures Strontium), $Sr(NO_3)_2$, erhält man durch Auflösen von Strontianit oder Strontiumsulfid in Salpetersäure. Es krystallisiert in regulären Oktaedern, ist in Wasser leicht löslich und wird in der Feuerwerkerei zur Darstellung von Rotfeuer benutzt.

Strontiumkarbonat (kohlensaures Strontium), $SrCO_3$, findet sich als Strontianit, ist dem Bariumkarbonat sehr ähnlich.

Erkennung. Alkalikarbonate, lösliche Sulfate (auch Gipslösung) und Schwefelsäure geben mit den Lösungen der Strontiumverbindungen einen weissen Niederschlag. Die Alkohol- und Lötrohrflamme färben sie purpurrot.

Barium. Ba'' = 137 (136,9).

Barium findet sich nie in metallischem Zustande in der Natur vor, sondern stets in Form von Salzen, besonders als Schwerspat, $BaSO_4$ und Witherit. $BaCO_3$.

Schwerspat (Barit), $BaSO_4$, erscheint in rhombischen Krystallen, ausserdem in plattgedrückten Kugeln (Bologneserspat), nierenfömigen, traubigen Gestalten und stengeligen und körnigen Massen. Er ist weiss, graulichweiss, auch gelb, rötlich etc. gefärbt; H. 3; V.-G. 4,5; v. d. L. die Flamme schwach gelblichgrün färbend.

Der Schwerspat findet sich als sehr häufiger Begleiter nutzbarer Erze im Erzgebirge (Freiberg etc.), am Harz (Klausthal), Hessen (Bieber), Baden (Wiesloch). Man verwendet ihn zur Darstellung der Bariumpräparate.

Witherit, $BaCO_3$, bildet rhombische Krystalle, kommt aber meist in kugeligen, traubigen und derben Massen von weisser und graulicher Farbe vor; H. 3,5; V.-G 4,3; v. d. L. die Flamme gelblichgrün färbend.

Der Witherit findet sich in den Alpen in Peggau (Steiermark), Sylana (Ungarn) und besonders in Arkendale, Fellowfield u. a. O. in England. Er dient zur Darstellung der Bariumpräparate.

Das Barium wird wie das Calcium dargestellt, hat eine hellgelbe Farbe und das V.-G. 4; auch seine Verbindungen haben ein hohes Volumgewicht, daher von dem griechischen Worte barys, schwer, der Name Barium.

Entdeckung s. S. 134.

Verbindungen.

Bariumoxyd BaO, und **Bariumhydroxyd**, $Ba(OH)_2$. Das Bariumoxyd wird durch Glühen des Nitrats als poröse, grauweisse Masse erhalten, welche sich mit Wasser zu Bariumhydroxyd, einem weissen, trockenen Pulver vereinigt. In mehr Wasser löst sich das Bariumhydroxyd ($^5/_{100}$ bei 15°, $^{50}/_{100}$ bei 100°) zu einer klaren, stark basisch reagierenden Flüssigkeit (Baritwasser), welche an der Luft rasch Kohlensäureanhydrid anzieht und sich durch Abscheidung von Bariumkarbonat trübt. Gewöhnlich gewinnt man das Bariumhydroxyd aus Bariumsulfid, indem man die Lösung desselben mit Kupferoxyd bis zur vollständigen Fällung des Schwefels als Kupfersulfid kocht.

Bariumperoxyd, BaO_2, wird als grauweisses Pulver durch ge-

lindes Erhitzen von Bariumoxyd in Sauerstoff erhalten, welches durch Glühen wieder in Bariumoxyd und Sauerstoff zerfällt. Auf diese Eigenschaft gründet sich eine Methode der Sauerstoffdarstellung im grossen (siehe S. 16).

Bariumsulfid, BaS, gewinnt man durch Glühen des Bariumsulfats mit Kohle:

$$BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO.$$

Der Glührückstand gibt mit kochendem Wasser behandelt eine gelbliche Lösung, die ein Gemenge von Bariumhydroxyd und Bariumhydrosulfid enthält:

$$2\,BaS + 2\,H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2.$$

Durch Versetzen dieser Lösung mit einer Säure erhält man das Bariumsalz der angewandten Säure. Es dient zur Darstellung der übrigen Bariumverbindungen.

Durch Glühen von Calcium- oder Bariumsulfat mit Kohle, sowie von Calcium- oder Strontiumkarbonat mit Schwefel erhält man gelbliche Massen, welche hauptsächlich aus den Sulfiden der betreffenden Metalle bestehen. Diese besitzen die merkwürdige Eigenschaft, nach vorheriger Beleuchtung durch Tages- oder Magnesiumlicht im Dunkeln mit verschiedenen Farben nachzuleuchten, zu phosphoreszieren (Balmains selbstleuchtende Farben).

Bariumchlorid oder **Chlorbarium**, $BaCl_2 \,.\, 2\,aq.$, erhält man durch Auflösen von Witherit oder Bariumsulfid in Salzsäure. Es bildet rhombische Krystalle, schmeckt scharf salzig, ist leicht löslich in Wasser ($^{35}/_{100}$), und wird als Fällungsmittel für Sulfate gebraucht (S. 78). Es ist giftig.

Bariumsulfat, (schwefelsaures Barium), $BaSO_4$, findet sich als Schwerspat, ist in Wasser und Säuren unlöslich. Auf diese Unlöslichkeit gründet sich die Anwendung der Schwefelsäure als Reagens auf Barium, und die der löslichen Bariumverbindungen als Reagentien auf Schwefelsäure. Das Bariumsulfat dient als Beimengung zum Bleiweiss (Bleikarbonat) sowie für sich als weisse Malerfarbe (Permanentweiss).

Bariumnitrat (salpetersaures Barium), $Ba(NO_3)_2$, wird durch Auflösen von Bariumsulfid in verdünnter Salpetersäure erhalten. Es bildet weisse, reguläre Oktaeder, welche sich in Wasser ($^{8}/_{100}$) etwas schwer lösen. Es dient in der Feuerwerkerei zur Bereitung eines grünen Feuers.

Bariumkarbonat (kohlensaures Barium), $BaCO_3$, heisst als Mineral Witherit, ist in reinem Wasser unlöslich, in Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält, löslich.

Erkennung. Alkalikarbonate fällen aus den Lösungen der Bariumverbindungen weisses pulveriges Karbonat; lösliche Sulfate und Schwefelsäure geben einen weissen Niederschlag; auch Gipslösung (Unterschied von Calciumverbindungen). Die flüchtigen Bariumverbindungen färben die Alkohol- und Lötrohrflamme gelbgrün.

Magnesium. Mg'' = 24 (24,3).

Vorkommen. Das Magnesium findet sich nicht frei in der Natur, sondern stets in Verbindungen, in der Regel als Begleiter des Calciums. Die wichtigsten Mineralien sind Karnallit, $KMgCl_3 \cdot 6aq.$, Magnesit, $MgCO_3$, und Dolomit, $(Ca, Mg)CO_3$; als Magnesiumsilikat bildet es den wesentlichen Bestandteil vieler Mineralien.

Karnallit, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, farblos, gewöhnlich aber durch beigemengtes Eisenoxyd, rötlich gefärbt, sehr löslich in Wasser, an der Luft zerfliesslich, in den obersten Lagen des Stassfurter Steinsalzlagers vorkommend, dient zur Darstellung der Kaliumverbindungen und zur Darstellung des Magnesiums.

Magnesit, $MgCO_3$, kommt in hexagonalen Krystallen (Rhomboedern) oder auch in derben und nierenförmigen, dichten Massen von weisser, gelblich- oder graulichweisser Farbe vor. H. 4,5; V.-G. 3; in Salzsäure löst er sich nur als Pulver erst bei Einwirkung der Wärme mit Brausen auf.

Der Magnesit findet sich bei Pfitsch und Greiner (Tirol), Baumgarten (Schlesien), Hrubschitz (Mähren), St. Gotthard. Er dient zur Darstellung des Kohlensäureanhydrids und der Magnesiumsalze.

Dolomit (Bitterkalk, Bitterspat), $(Ca, Mg) CO_3$, die beiden Metalle in wechselndem Verhältnis 3 : 2 oder 2 : 1; ein Teil derselben oft durch Fe oder Mn vertreten. Er erscheint in hexagonalen Krystallen (Rhomboedern) und derben Massen von körnigem bis dichtem Gefüge, ist farblos oder weiss, meist gefärbt, besonders durch Bildung von Eisenhydroxyd gelb oder braun, glasglänzend; H. 3,5; V.-G. 2,9; v. d. L. verhält er sich wie Kalkspat, gegen Salzsäure wie Magnesit.

Der Dolomit ist sehr verbreitet und bildet ganze Gebirgsmassen. Er findet sich vorzüglich in den Alpenländern am St. Gotthard, Brenner und Greiner (Tirol), Freiberg, Dresden (Sachsen). Er erleidet zum Teil die gleichen Anwendungen wie der Kalkspat; auch dient er zur Darstellung des Kohlensäureanhydrids und der Magnesiumsalze.

Gewinnung und Eigenschaften. Das Metall wird durch Erhitzen von Magnesiumchlorid oder Karnallit mit Natrium dargestellt. Es ist silberweiss, geschmeidig, schmilzt bei 400° und verflüchtigt sich bei 1000°. V.-G. = 1,7. Es lässt sich in der Wärme zu Draht pressen, welcher sich durch Ausrollen in Band verwandeln lässt. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blendendweissem Licht zu Magnesiumoxyd; das Magnesiumlicht wird als Signallicht, und in der Photographie benutzt. Das Magnesium ist in trockener Luft unveränderlich, überzieht sich aber in feuchter Luft schnell mit einer Oxydschicht. Verdünnte Säuren lösen es sehr rasch unter Wasserstoffentwicklung.

Das Magnesium wurde zuerst 1808 von Davy dargestellt.

Verbindungen.

Die in Wasser löslichen Magnesiumverbindungen haben einen bitteren Geschmack.

Magnesiumoxyd, MgO, und **Magnesiumhydroxyd** $Mg(OH)_2$. Das Magnesiumoxyd, gewöhnlich Magnesia, auch Bittererde oder Talkerde genannt, erhält man durch Glühen des Magnesiumkarbonats als weisses, lockeres, unschmelzbares, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches als gebrannte Magnesia (Magnesia usta) in der Medizin Anwendung findet.

Das Magnesiumhydroxyd erhält man durch Fällen eines Magnesiumsalzes mittelst Natriumhydroxyd als ein weisses geschmackloses Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist.

Magnesiumchlorid oder **Chlormagnesium**, $MgCl_2 \cdot 6$ aq. findet sich im Steinsalz, im Meerwasser und vielen Mineral- und Brunnenwässern, in Verbindung mit Kaliumchlorid als Karnallit (s. oben). Es wird durch Behandlung von Magnesiumoxyd oder -Karbonat mit verdünnter Salzsäure erhalten und ist zerfliesslich.

Magnesiumsulfat (schwefelsaures Magnesium), findet sich als Bittersalz $MgSO_4 \cdot 7$ aq., Kieserit, $MgSO_4 \cdot$ aq., Kainit, $KMg\begin{cases}Cl\\SO_4\end{cases} \cdot 3$ aq. und in Wasser gelöst, namentlich in den sogenannten Bitterwässern, wie zu Püllna und Seidschütz in Böhmen, Friedrichshall, Hunyadi-Janos. Man gewinnt es durch Behandlung des Magnesits mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung. Es krystallisiert in rhombischen Prismen, die sich in Wasser leicht lösen ($^{76}/_{100}$ bei 0°, $^{650}/_{100}$

bei 100°) und ekelhaft bitter schmecken. Das Magnesiumsulfat dient zur Darstellung fast aller anderen Magnesiumverbindungen und wird in der Medizin als Abführmittel angewandt.

Magnesiumkarbonat (kohlensaures Magnesium), $MgCO_3$, kommt als Magnesit vor. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kohlensäureanhydridhaltigem Wasser. Fällt man ein Magnesiumsalz mit Alkalikarbonaten, so entsteht nicht ein normales Karbonat, sondern eine je nach den Umständen mehr oder weniger basische Verbindung, welche getrocknet ein leichtes zartes weisses Pulver liefert, das in der Medizin als sogenannte weisse Magnesia (Magnesia alba) Anwendung findet.

Erkennung. Alkalihydroxyde, Ammoniak und Alkalikarbonate bringen in den Lösungen der Magnesiumsalze einen weissen Niederschlag hervor, der aber bei Gegenwart von Salmiak nicht entsteht, da die Magnesiumsalze mit den Ammoniumsalzen in Wasser lösliche Doppelsalze bilden. Ammoniumphosphat (oder Natriumphosphat, Ammoniumchlorid und Ammoniak) ruft einen körnigen, krystallinischen, aus Ammoniummagnesiumphosphat bestehenden Niederschlag hervor.

§ 29. Leichtmetalle der Aluminiumgruppe (Erdmetalle).

Aluminium. Al^{IV} (Al''') = 27 (27,04).

Vorkommen. Das Aluminium gehört nächst dem Silicium und Calcium zu denjenigen Elementen, die man am häufigsten auf der Erdoberfläche antrifft. Es findet sich nie gediegen, sondern stets in Verbindungen, als Korund, Al_2O_3, Kryolith, $Na_6Al_2Fl_{12}$, grösstenteils aber als Aluminiumsilikat, welches einen wesentlichen Bestandteil vieler Mineralien, wie z. B. des Feldspates, Glimmers, Granats, Thones u. s. w. ausmacht.

Korund, Al_2O_3, bildet hexagonale Krystalle und kommt oft auch in Körnern und in derben Massen mit feinkörnigem Gefüge vor. Er ist selten farblos, sondern meist blau, rot, grau gefärbt, durchsichtig bis undurchsichtig; H. 9; V.-G. 4: Die durchsichtigen Varietäten heissen Saphir, wenn sie blau und Rubin, wenn sie rot sind. Schmirgel ist ein unreiner, feinkörniger Korund von grauer bis schmutzig smalteblauer Farbe.

Ceylon liefert die schönsten Saphire, Pegu und Siam die köstlichsten Rubine. Der Schmirgel findet sich besonders bei Schwarzenberg in Sachsen und Naxos in Griechenland. Saphir und Rubin sind nächst dem Diamant die geschätztesten Edel-

steine; den Schmirgel benutzt man wegen seiner Härte als Schleifmittel für Glas, Edelsteine und Metalle.

Spinell, $MgAl_2O_4$, findet sich in regulären Krystallen und in Körnern. Er ist meist rot, auch blau und bräunlich gefärbt, durchsichtig bis undurchsichtig; H. 8; V.-G. 3,6.

Der Spinell findet sich besonders in Indien, Ceylon und Australien. Die durchsichtigen roten Varietäten sind sehr geschätzte Edelsteine und heissen Rubinspinell, wenn sie intensiv, Rubinbalais, wenn sie blass gefärbt sind.

Chrysoberyll, $BeAl_2O_4$, erscheint in rhombischen Krystallen, gewöhnlich aber in Körnern. Er ist grünlich gelb, spargelgrün, zuweilen mit einem milchweissen Scheine opalisierend, durchsichtig bis durchscheinend; H. 8,5; V.-G. 3,7.

Der Chrysoberyll findet sich in Brasilien, Ceylon und Österreich (Mährisch Marschendorf). Die durchsichtigen Varietäten liefern ziemlich geschätzte Edelsteine.

Kryolith, $Na_6Al_2Fl_{12}$, findet sich selten in triklinen Krystallen, gewöhnlich derb, ist weiss, gelblich oder rötlich, durchscheinend. Er bildet Lager im Gneis in Grönland und dient zur Darstellung von Aluminium, Soda und Aluminiumsulfat und zur Herstellung von Milchglas.

Gewinnung und Eigenschaften. Man gewinnt das Metall durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder Kryolith mit Natrium unter einer Decke von Natriumchlorid:

$$Al_2Cl_6 + 6\,Na = 6\,NaCl + Al_2.$$

In neuerer Zeit wird der elektrische Strom in Aluminiumoxyd, Al_2O_3, geleitet, wodurch dasselbe geschmolzen und gleichzeitig in seine Elemente zerlegt wird.

Das Aluminium hat eine weisse Farbe mit einem Stich ins Graue oder Bläuliche, einen starken Metallglanz und schönen Silberklang. V.-G. = 2,6. Es ist sehr hämmerbar, sehr duktil, schmilzt bei 700° und hält sich an trockener und feuchter Luft unverändert, selbst beim Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkte oxydiert es sich nicht merklich. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen, von Schwefelsäure nur in der Hitze gelöst, von Salzsäure und auch von Natrium- und Kaliumlauge leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Es wird wegen seiner Leichtigkeit, Geschmeidigkeit, chemischen Indifferenz und seines hübschen Glanzes zu Gegenständen des Hausgebrauches und

des Luxus verarbeitet und zur Herstellung von Legierungen (Aluminiumbronce) verwendet. Es ist das leichteste von allen Metallen, die in den Gewerben verwendet werden.

Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt.

Verbindungen.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3, und **Aluminiumhydroxyd**, $Al_2(OH)_6$. Das Aluminiumoxyd, auch Thonerde oder Alaunerde genannt, findet sich als Korund (Saphir, Rubin). Künstlich erhält man es durch Glühen von Aluminiumhydroxyd als weisse amorphe Masse, welche nur im Knallgebläse schmelzbar ist und sich ebensowenig wie der Korund in Säuren und Ätzlaugen löst.

Das Aluminiumhydroxyd stellt man dar, indem man eine Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak fällt und den entstandenen weissen gelatinösen Niederschlag auf einem Filter sammelt, wäscht und trocknet. Es bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver oder eine durchscheinende hornartige Masse, welche in Wasser unlöslich, leicht löslich in Säuren und Ätzlaugen ist. Es hat die Eigenschaft, organische Stoffe, besonders Farbstoffe und Pflanzen- und Tierfasern anzuziehen und mit denselben unlösliche Verbindungen einzugehen. Bringt man die Lösung eines Farbstoffes, z. B. die Abkochung von Fernambukholz, mit einer Aluminiumsalzlösung zusammen und setzt Ammoniak zu, damit Aluminiumhydroxyd gefällt wird, so schlägt sich mit diesem aller Farbstoff nieder, und bildet nach dem Trocknen eine mehr oder minder gefärbte Masse, die unter dem Namen Lack oder Lackfarbe im Handel vorkommt. Bringt man ein Stück Baumwollzeug in die Farbholzbrühe, so erscheint es nach dem Trocknen zwar gefärbt, aber es verliert seine Farbe leicht durch Waschen mit Wasser und Seife. In der Färberei pflegt man daher die Stoffe mit einer Aluminiumsalzlösung vorher zu behandeln, zu „beizen“ oder „mordanzieren“. Bringt man das also behandelte Zeug in die Farbebrühe, so bildet sich eine dauerhafte Verbindung des Farbstoffes mit dem Aluminiumhydroxyd und der Baumwollfaser, der Farbstoff haftet viel besser und lässt sich durch Waschen nicht entfernen. Darauf beruht die Anwendung der Aluminiumsalze in der Färberei.

Das Aluminiumhydroxyd ist im Vergleiche mit den früher besprochenen Hydroxyden eine sehr schwache Base, und spielt

daher in Gegenwart starker Säuren die Rolle einer Base, während es in Gegenwart starker Basen als Säure auftritt. In letzterem Falle bildet es die thonerdesauren Salze oder Aluminate. So bildet sich z. B. durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Natriumlauge, Natriumaluminat, $Na_6 Al_2 O_6$, welches im grossen durch Erhitzen von Kryolith mit Kalk dargestellt wird:

$$Na_6 Al_2 Fl_{12} + 6 CaCO_3 = 6 CaFl_2 + Na_6 Al_2 O_6 + 6 CO_2$$

und wie die Aluminiumsalze als Beizmittel in der Färberei Verwendung findet.

Aluminiumchlorid oder **Chloraluminium**, $Al_2 Cl_6$, wird dargestellt, indem man ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohle stark glüht und trockenes Chlor darüber leitet. Es ist eine weisse krystallinische, leicht sublimierbare Masse, die an der Luft unangenehme Dämpfe ausstösst, zerfliesslich ist und sich unter starker Erhitzung in Wasser löst. Das wasserhaltige Chlorid, $Al_2 Cl_6 \cdot 12$ aq. erhält man durch Lösen des Aluminiumhydroxyds in Salzsäure.

Aluminiumsulfat (schwefelsaures Aluminium), $Al_2(SO_4)_3 . 18$ aq., stellt man durch Erhitzen von gebranntem eisenfreiem Thon (Kaolin) mit Schwefelsäure dar. Es krystallisiert in weichen, perlmutterglänzenden, blätterigen oder nadelförmigen Krystallen, die sich sehr leicht in Wasser lösen und als konzentrierter Alaun in den Handel kommen.

Kaliumaluminiumsulfat oder Alaun, $K_2 Al_2 (SO_4)_4 \cdot 24$ aq. Zerlegt man auf die oben angegebene Weise reinen Thon (Aluminiumsilikat) mit Schwefelsäure, laugt das gebildete Aluminiumsulfat aus und setzt zu demselben Kaliumsulfat, so scheidet sich der schwer lösliche Alaun in kleinen Krystallen (Alaunmehl) ab, die man durch Umkrystallisieren reinigt.

In den Alaunwerken wird Alaun aus Alaunschiefer (Alaunerde), einem mit Braunkohle und Schwefelkies (Eisensulfid) gemengten Thon, gewonnen. Man überlässt denselben der freiwilligen Verwitterung oder röstet ihn, wobei sich das darin enthaltene Eisendisulfid zu Eisensulfat und Schwefelsäure oxydiert:

$$FeS_2 + 7 O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4.$$

Die Schwefelsäure ihrerseits zerlegt das Aluminiumsilikat und bildet Aluminiumsulfat. Die geröstete oder verwitterte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die Salzlauge konzentriert, wobei Eisensulfat auskrystallisiert. In der Mutterlauge wird Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid in der Hitze aufgelöst.

Der Alaun besitzt einen zu Anfang etwas süssen, bald aber zusammenziehenden Geschmack und ist in kaltem Wasser schwer

($^{15}/_{100}$), in heissem leicht ($^{360}/_{100}$) löslich; die Auflösung reagiert stark sauer. Er krystallisiert in regulären Oktaedern, schmilzt beim Erhitzen zunächst in seinem Krystallwasser, verliert hierauf dieses unter starkem Aufblähen und verwandelt sich in eine schwammige Masse, welche in der Medizin als Ätzmittel Anwendung findet und den Namen gebrannter Alaun (Alumen ustum) führt. Erhitzt man den Alaun auf eine noch höhere Temperatur, so wird er zersetzt.

Versetzt man eine heisse Lösung von Alaun so lange mit Kaliumkarbonat, als der entstehende Niederschlag sich noch auflöst, so bilden sich beim Erkalten würfelförmige Krystalle. Dieser Alaun wird kubischer Alaun oder römischer Alaun genannt, weil er durch Glühen und Auslaugen des in Italien vorkommenden Alaunsteins, $K_2Al_2(SO_4)_4 + 2Al_2(OH)_6$, dargestellt wird.

Der Alaun dient in der Färberei und Zeugdruckerei als Beizmittel (Mordant), zur Bereitung von Lackfarben, in der Papierfabrikation zur Herstellung des unlöslichen Leims u. s. w.

Es gibt noch eine Anzahl analog zusammengesetzter Verbindungen, Alaune der allgemeinen Formel, $\left.\begin{matrix}M'_2\\ M_2^{VI}\end{matrix}\right\}(SO_4)_4 \cdot aq.$, in denen $M'_2 = K_2$, Na_2, $(NH_4)_2$ und $M_2^{VI} = Al_2, Cr_2, Fe_2, Mn_2$. Der Ammoniumalaun (Ammoniumaluminiumsulfat) wird wie der gewöhnliche Alaun dargestellt, hat das gleiche Aussehen und ähnliche Lösungsverhältnisse wie dieser und wird häufig statt desselben angewendet.

Ultramarin, als Mineral den Lasurstein bildend, wurde früher durch Pulverisieren des letzteren dargestellt. Gegenwärtig stellt man ihn künstlich dar, indem man ein Gemenge von reinem Thon (Kaolin), Natriumsulfat und Kohle glüht und dann bei abgehaltener Luft erkalten lässt. Die dadurch erhaltene grüne Masse, wird mit Schwefel versetzt und bei Luftzutritt abermals geglüht, wodurch sie blau wird. Das Ultramarin wird durch Basen (Kalk) nicht, wohl aber durch Säuren und sauer reagierende Salze (Alaun) verändert. Dieselben zersetzen es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel und Kieselsäure. Es enthält Natriumaluminiumsilikat und je nach der Art seiner Darstellung wechselnde Mengen von Natrium und Schwefel. Die Art der gegenseitigen Bindung dieser beiden Elemente ist nicht mit Sicherheit ermittelt.

Es wird als Anstrichfarbe, sowie in dem Kattun- und Tapetendruck und zum Verwandeln gelblicher Farbentöne in rein weisse (Bläuen des Papiers, der Wäsche, der Stärke, des Zuckers, der Stearinkerzen) benutzt. Ausser dem blauen Ultra-

marin kommen auch grüne, gelbe, rote und mischfarbene Ultramarine in den Handel.

Aluminiumsilikat (kieselsaures Aluminium). Versetzt man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit einer Wasserglaslösung, so erhält man einen amorphen Niederschlag von der Zusammensetzung $Al_2(SiO_3)_3$. Silikate des Aluminiums der verschiedensten Zusammensetzung bilden einen wesentlichen Bestandteil vieler Mineralien, besonders der Feldspate, Glimmerarten, Granaten, Zeolithe etc. Obwohl diese und ähnliche Silikate durch Wasser wie verdünnte Säuren gar nicht verändert zu werden scheinen, so erleiden sie doch in der Natur eine zwar allmähliche, aber beständig fortschreitende Zersetzung, in deren Folge sie zum Teil ihren Zusammenhang verlieren, oder wie man dies gewöhnlich zu bezeichnen pflegt, verwittern. Die Alkalien und Erdalkalien werden hierbei durch die Einwirkung des Wassers und Kohlensäureanhydrids der Luft in Karbonate übergeführt, welche dann als normale oder saure Verbindung in wässerige Lösung gehen und Bestandteil der Ackererde und Nahrungsmittel der Pflanzen werden, während Aluminiumsilikat zurückbleibt.

Das durch Verwitterung des Feldspates und ähnlicher Doppelsilikate entstandene Aluminiumsilikat entspricht der Zusammensetzung $Al_2Si_2O_7 \cdot 2\,aq.$ oder weicht davon nur wenig ab und heisst Thon. Der Thon kommt in dichten und erdigen Massen vor, ist gewöhnlich weich und zerreiblich, saugt Wasser auf (klebt an der Zunge) und hält sich im fein zerteilten Zustande im Wasser lange schwebend (suspendiert). Er ist meist sehr bildsam (plastisch), d. h. er bildet mit Wasser einen mehr oder weniger zähen, knet- und formbaren Teig, der Wasser nicht durchlässt. Beim Trocknen des durchfeuchteten Thons zieht er sich zusammen, verliert seine Zähigkeit, behält aber seine Form bei. Bringt man ihn nach dem Austrocknen in Wasser, so gibt er neuerdings die erwähnte plastische Masse. Nach dem Glühen zerfällt er nicht mehr mit Wasser, ist aber porös und lässt Luft und Wasser durch. Der reinste Thon ist im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, wird aber darin weich, so dass er gebogen werden kann.

Je nach dem Grade der Reinheit des Thons unterscheidet man folgend Arten:

1. Porzellanerde oder Kaolin ist weiss, weich, zerreiblich, mässig plastisch, feuerbeständig und brennt sich völlig weiss.

2. Der Porzellanthon oder feuerfeste Thon enthält kleine Mengen von Kalk, Magnesia und Eisenoxyd etc., ist verschiedenartig gefärbt, brennt sich weiss und ist wie der Kaolin im Porzellanofen unschmelzbar.

3. Töpferthon nennt man unreinere Thonsorten, welche in der Regel durch Eisenhydroxyd (1—5 Proz.) und organische Körper stark gefärbt sind, Sand und ziemlich viel Calciumkarbonat enthalten. Sie brennen sich nicht weiss und schmelzen bei einer nicht sehr hohen Temperatur. Durch Eisenhydroxyd gelb gefärbter Thon wird beim Brennen rot, weil das Eisenhydroxyd in rotes Eisenoxyd übergeht. Die reineren Thonsorten geben einen sehr zähen, knetbaren Teig, man nennt sie fette. Durch die Beimengung fremdartiger Stoffe verliert der Thon diese Eigenschaft mehr und mehr und heisst dann magerer Thon. Steigt der Gehalt an Calciumkarbonat bis fast zur Hälfte des Gewichts, so nennt man den Thon Mergel. Thone, welche viel Sand enthalten, heissen Lehm.

Thonwaren. Alle Thonwaren lassen sich einteilen in:

Thonwaren mit dichten, harten, an der Zunge nicht klebenden Bruchflächen: Porzellan und das Steinzeug und

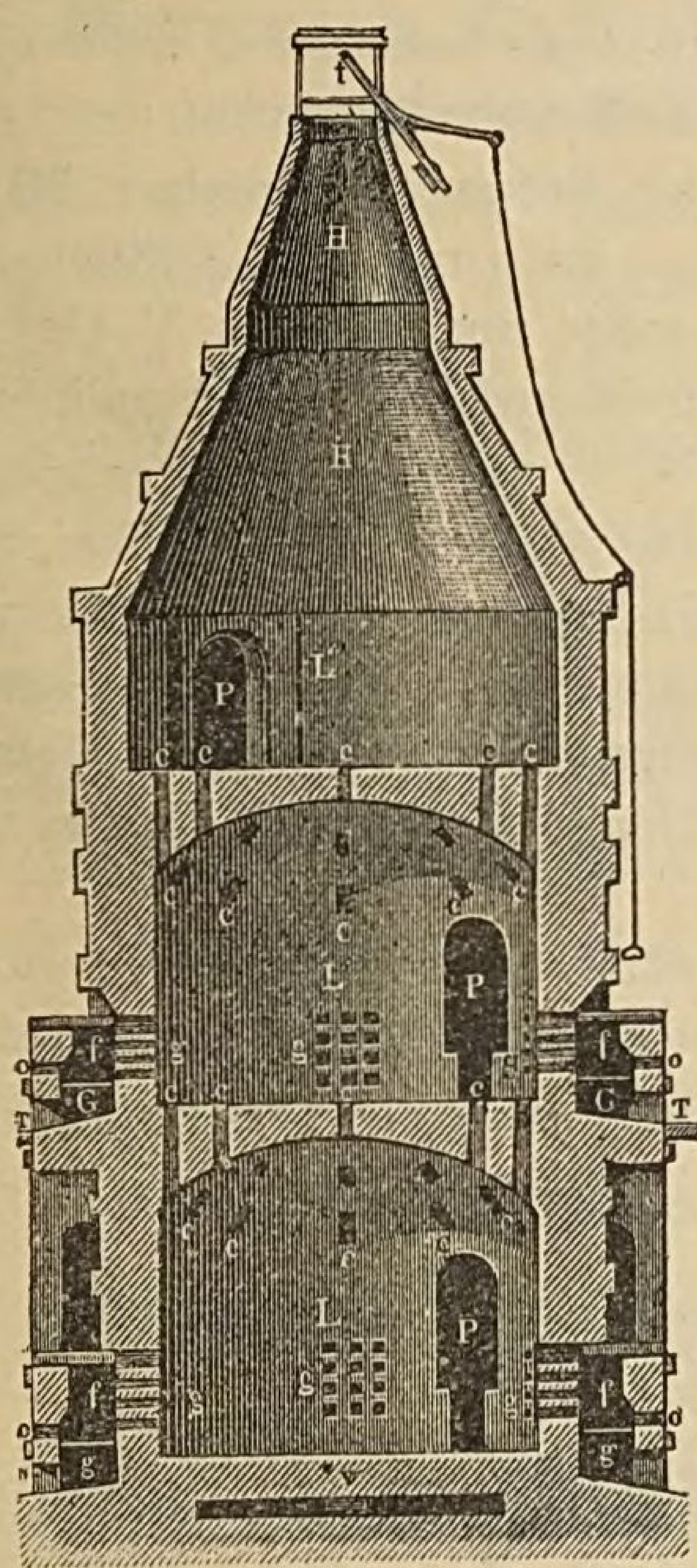
Thonwaren mit porösen, an der Zunge klebenden Bruchflächen: Fayence (Steingut), die Töpferwaren und Ziegelsteine.

Porzellan. Die zur Fabrikation des Porzellans benutzte Masse besteht aus Kaolin und einem Flussmittel, gewöhnlich Feldspat nebst etwas Quarz. Diese Materialien werden zunächst jedes für sich zu feinem Pulver gemahlen, hierauf geschlemmt und in dem gewünschten Verhältnis in Wasser aufgeschwemmt vermischt. Dann lässt man die Masse sich absetzen und trocknet sie durch Auspressen in leinenen Beuteln bis zu einem gewissen Grade. Hierauf wird sie, um sie gleichförmig zu machen, geknetet und dann auf der Töpferscheibe oder durch Pressen oder durch Giessen in Gipsformen geformt. Dann müssen die Gegenstände (dies gilt im allgemeinen für jede Thonware) sehr vorsichtig und allmählich ausgetrocknet werden. Die lufttrockenen Gegenstände werden hierauf verglüht, d. h. sie werden so stark erhitzt, dass die einzelnen Teilchen zusammensintern. Hierbei schwindet die Masse und erlangt eine etwas grössere Festigkeit als im lufttrockenen Zustande, ist aber sehr porös. Diese Eigenschaft benutzt man, um die Glasur (Feldspat) aufzubringen. Diese wird höchst fein gemahlen, in vielem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit aufgeschlemmt und die Gegenstände in dieselbe getaucht. Es zieht sofort Wasser in dieselben ein und eine dünne Schicht der Glasur setzt sich gleichmässig auf der Oberfläche des eingetauchten Gegenstandes ab. Man lässt die so überzogene Ware wieder gut austrocknen, bringt sie in Kapseln aus feuerfestem Thon und schreitet dann zum Garbrennen oder Glattbrennen.

Sowohl das Verglühen als das Glattbrennen findet in dem Porzellanofen, Figur 34, statt, welcher aus drei Etagen besteht, von denen die beiden unteren L und L' zum Glattbrennen die obere L'' zum Verglühen des Porzellans dienen. Zum Ein- und Austragen derselben dienen die Thüren P, welche während des Brennens vermauert werden. Das Feuern geschieht von besonderen Feuerkästen f aus, von denen die Flamme durch die Kanäle g in den Ofen gelangt, dort die eingeschichteten Kapseln umspült und hierauf nach auf-

wärts in den essenartigen Raum H streicht, durch den die Produkte der Verbrennung entweichen.

Figur 34.



Das Porzellan ist die feinste und für die meisten Zwecke geeignetste Thonware. Es ist eine glasähnliche, aber nur durchscheinende Masse, ist sehr hart, gibt am Stahl Funken und lässt sich mit dem Messer nicht ritzen, ist klingend, weiss und verträgt bedeutende Temperaturwechsel, ohne zu zerspringen.

S t e i n z e u g. Dasselbe wird aus einem weniger reinen Thon hergestellt, welcher nicht ganz feuerfest ist oder durch einen feldspatartigen Zusatz beim Brennen eine glasartige Beschaffenheit annimmt. Die Glasur wird dadurch erzeugt, dass man während des Brennens Kochsalz in den Ofen wirft, welches sich bei Gegenwart der Kieselsäure mit dem von dem Brennmateriale herrührenden Wasserdampf in Salzsäure und Natron zersetzt. Das Natron vereinigt sich dann mit dem Thon zu Natrium-Aluminiumsilikat. Das Steinzeug ist klingend, sehr hart, so dass es am Stahl Funken gibt, undurchsichtig und meistens von grauer Farbe. Es verträgt raschen Temperaturwechsel sehlecht und kann deshalb zu Koch- u. Essgeschirren nicht verwendet werden.

F a y e n c e (Steingut). Die Fayence ist undurchsichtig, von geringerer Festigkeit als Porzellan, auf dem Bruche ganz erdig und porös und nicht selten durch Eisenoxyd rötlich gefärbt. Die Glasur ist durchsichtig oder undurchsichtig (Email) uud bleihaltig. Dieselbe ist nirgends entfernt und bietet daher ein gutes Unterscheidungsmerkmal gegen das Porzellan, bei dem der Rand auf welchem das Stück beim Brennen in der Kapsel steht, rauh und glasurlos ist.

T ö p f e r w a r e n. Zur Herstellung derselben verwendet man den fast überall vorkommenden gewöhnlichen Töpferthon; sie sind auf dem Bruche erdig, porös und stets gefärbt. Als Glasur benutzt man Bleioxyd, welches beim Brennen einen leicht schmelzbaren glasigen Überzug von Bleialuminiumsilikat bildet, dem man durch Zusatz von Metalloxyden zuweilen eine bestimmte Farbe erteilt, so durch Hammerschlag oder Braunstein eine braune, durch Kupferoxyd eine grüne, durch Zinnoxyd eine weisse. Ist die Glasur schlecht eingebrannt, so kann dies schädliche Folgen für die Gesundheit des Menschen haben, wenn in solchen Gefässen saure Speisen aufbewahrt werden.

Z i e g e l. Feuerfeste Steine, Röhren, u. s. w. Eine erdige, poröse, wenig klingende und undurchsichtige Masse. In der Regel fehlt die Glasur.

E r k e n n u n g. S c h w e f e l w a s s e r s t o f f fällt die Aluminiumsalzlösungen nicht, aber A m m o n i u m s u l f i d gibt einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. A l k a l i h y d r o x y d e und A m m o n i a k geben in Lö-

sungen der Aluminiumsalze einen gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, der sich in Kalium- und Natriumlauge löst, in Ammoniakflüssigkeit aber unlöslich ist. Alkalikarbonate fällen Aluminiumhydroxyd unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid. Erhitzt man eine Aluminiumverbindung, mit der Lösung von Kobaltnitrat befeuchtet, auf Kohle vor dem Lötrohre, so färbt sie sich schön blau (Kobaltultramarin).

Das **Beryllium**, Be'' = 9,1, findet sich als Bestandteil weniger Mineralien, insbesondere im Beryll, $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Es wird durch Glühen des Berylliumchlorids mit Natrium dargestellt, ist weiss und hat das V.-G. 2,1. In chemischer Beziehung steht es zwischen dem Magnesium und Aluminium.

Scandium, Sc^{IV} = 44, und **Yttrium**, Y^{IV} = 89, kommen in geringer Menge in einigen Mineralien, vorzugsweise im Gadolinit, einem Silikat, vor.

Lanthan, La^{IV} = 138, **Cer**, Ce^{IV} = 140, **Neodym**, Nd^{IV} = 141 und **Praseodym**, Prd^{IV} = 144 kommen stets zusammen in wenigen und seltenen Mineralien, namentlich im Cerit vor. Die Eigenschaften der vier Metalle sind so ähnlich, dass es bis jetzt äusserst schwierig ist, sie vollständig von einander zu trennen.

Samarium, Sm^{IV} = 150, kommt im Samarskit, **Terbium** Tr^{IV} = 159, **Erbium**, E^{IV} = 166 und **Ytterbium**, Yb^{IV} = 172, kommen selten und stets zusammen vor, vorzugsweise im Gadolinit und Yttrotantalit.

Anhang.

In der Natur vorkommende Silikate der Leichtmetalle.

1. Weiche Silikate.

Silikate, deren Härte unter 4 beträgt. Sie geben im Kolben geglüht meistens Wasser.

1. Familie. Talkartige.

Talk, $Mg_3H_2(SiO_3)_4$; erscheint selten und undeutlich krystallisiert, wahrscheinlich rhombisch, meist derb in krummschaligen, körnigblättrigen oder schuppigen Massen. Er lässt sich leicht in dünne, biegsame, aber nicht elastische Blättchen spalten, hat weisse, ins Grüne, Gelbe und Graue übergehende Farbe, Perlmutter- oder Fettglanz, ist durchsichtig bis undurchsichtig; H. 1; V.-G. 2,7; fühlt sich ganz fettig an.

Der Talk findet sich als Gebirgsart (Talkschiefer) und als Gemengteil krystallinischer Gebirgsarten besonders in den Österreichischen und Schweizer Alpen, im Zillertal, Pustertal in Tirol, St. Gotthard etc. Er dient seiner Weichheit und Schlüpfrigkeit wegen zur Bereitung von Wagen- und Maschinenschmiere, gepulvert schüttet man ihn in die neuen Handschuhe und Stiefel, um das Anziehen zu erleichtern u. s. w. Ein dichter Talk, der sogenannte Speckstein (Steatit), der sich besonders bei Göpfersgrün unweit Wunsiedel findet, wird beim Brennen so

hart, dass ihn eine Feile nicht mehr angreift. Er wird zum Zeichnen auf Glas, Tuch, zum Fleckenausmachen, namentlich aber zur Herstellung von Gasbrennern, Knöpfen u. s. w. verwendet.

Meerschaum, $Mg_2H_4\ (Si_3O_{10})$; kommt in knolligen und derben Massen mit flachmuscheligem und feinerdigem Bruche vor, ist weiss, gelblich und graulich, matt; H. 2,5; V.-G. 1,3; fühlt sich etwas fettig an und haftet stark an der Zunge. Er findet sich am schönsten bei Kiltschik in Kleinasien und wird zur Verfertigung von Pfeifenköpfen und Zigarrenspitzen benutzt.

Serpentin, $Mg_3H_2(SiO_4)_2 \cdot H_2O$; Mg zum Teil durch Fe vertreten. Der Serpentin findet sich in derben Massen mit dichtem Gefüge, ist dunkelgrün, bis schwarzgrün, auch braunrötlich, oft gefleckt und geadert, schwach fettigglänzend. H. 3 bis 4; V.-G. 2,6; nach dem Polieren fühlt er sich fettig an.

Der Serpentin bildet ganze Gebirgsmassen, mächtige Stöcke und Lager zu Rudolphstein bei Hof (Bayern), Zöblitz (Sachsen), Trebisch (Mähren). Der Serpentin wird zu Reibschalen und vielerlei anderen geschnittenen und gedrehten Utensilien verarbeitet.

Chlorit, $Mg_5H_8 \left\{ \begin{matrix} (SiO_4)_3 \\ Al_2O_6 \end{matrix} \right.$; für einen Teil Mg tritt Fe ein. Er erscheint in monoklinen, anscheinend hexagonalen Krystallen, gewöhnlich aber in derben Massen, ist in dünne, biegsame, aber nicht elastische Blättchen spaltbar; verschiedentlich grün, perlmutterglänzend; H. 1,5 bis 2,5; V.-G. 2,8.

Der Chlorit bildet als Chloritschiefer mächtige Felsmassen besonders in den österreichischen und Schweizer Alpen. Man benutzt ihn als Baustein und eine erdige Varietät unter dem Namen Grünerde als Malerfarbe.

2. Familie. Glimmerartige.

Kaliumglimmer, (Muscovit), $K_2Al_2(SiO_4)_2$; K zum Teil durch H vertreten; viele enthalten auch etwas Fluor. Der Kaliumglimmer krystallisiert monoklin, erscheint aber ausserdem derb in körnigen und schieferigen Massen. Er hat weissgraue, braune, gewöhnlich helle Farben, weissen Strich, metallähnlichen Perlmutterglanz, ist durchsichtig bis durchscheinend; H. 2,5; V.-G. 2,9. In der Volkssprache führt er wegen seiner silber- und goldähnlichen Farbe die Namen Katzensilber und Katzengold.

Der Kaliumglimmer ist als Gebirgsart (Glimmerschiefer) und als Gemengteil des Granits, Gneis und Syenits sehr verbreitet. Der in grossen Tafeln ausgebildete Glimmer dient zu

Fensterscheiben (Marienglas), zu Schutzbrillen der Feuerarbeiter, Ofenfenstern und Lampenzylindern, auch gebraucht man ihn pulverisiert zu Streusand und mit Salzsäure ausgekocht und ausgewaschen zur Fabrikation von Brokatfarben (Glimmerbronze).

Magnesiumglimmer (Biotit) unterscheidet sich von dem Kaliumglimmer durch einen Gehalt von 6 bis 8 Proz. Magnesium und einen oft bedeutenden Gehalt an Eisen. Er krystallisiert monoklin und kommt auch derb in körnig-blätterigen und schuppig-schieferigen Massen vor. Er hat grüne, braune und schwarze, meist sehr dunkle Farben, starken metallartigen Perlmutterglanz. Er kommt nicht so häufig vor wie der Kaliumglimmer.

2. Harte Silikate.

Wasserfreie Silikate (mit Ausnahme der Zeolithe), deren Härte gewöhnlich 4—6 beträgt.

3. Familie. Hornblendeartige.

Hornblende (Amphibol), $mM''SiO_3 + nAl_2O_3$; $M'' = Mg$, Ca, Fe, Mn. Bei manchen Hornblendearten ist $n = o$ und unterscheidet man danach thonerdefreie und thonerdehaltige Hornblendearten. Die Hornblende bildet monokline Krystalle und derbe Massen mit körnigem, stengeligem bis faserigem Gefüge, ist grün, schwarz, grau, auch weiss, glasglänzend, zuweilen seideglänzend; H. 5 bis 6; V.-G. 3.

Die Abänderungen der Hornblende sind:

Gemeine Hornblende ist grün- oder bräunlich-schwarz und undurchsichtig. Strahlstein (Actinolith) findet sich in verschiedentlich grünen, eingewachsenen, säulenförmigen Krystallen und in derben stengeligen Massen. Tremolit (Grammatit) kommt in langen, nadelförmigen, weissen grauen oder hellgrünen Krystallen und derben, stengeligen Massen vor. Asbest ist eigentlich nur eine zartfaserige Abänderung des Tremolits (auch Diopsides) welche sich namentlich in Tirol findet. Der Asbest mit langen, leicht trennbaren Fasern wird Amianth oder Federweiss genannt.

Die Hornblende ist als Gebirgsart (Hornblendefels und Hornblendeschiefer) und als wesentlicher Gemengteil anderer Felsarten sehr verbreitet am Kaiserstuhl, im Rhöngebirge, Fichtelgebirge, Ziller- und Pustertal in Tirol.

Der Asbest wird wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Hitze beim Zusammenstecken von Dampfröhren, zum Filtrieren starker Säuren und Laugen, sowie zu Lampendochten und Verfertigung unverbrennlicher Gewebe benutzt.

Augit (Pyroxen) hat eine der Hornblende ähnliche Zusammensetzung, nur waltet hier das Ca vor. Es sind auch hier thonerdefreie und thonerdehaltige Augitarten zu unterscheiden. Der Augit erscheint in monoklinen Krystallen und derben Massen mit schaligem, körnigem und stengeligem Gefüge, ist weiss, grau, grün, schwarz, glasglänzend, meist undurchsichtig; H. 5 bis 6; V.-G. 3 bis 3,5.

Man unterscheidet besonders folgende Varietäten:

Augit ist schwarz, auch dunkelgrün und kantendurchscheinend. Diallage hat bräunlich-grüne bis tombakbraune Farbe, metallartigen, oft schillernden Perlmutterglanz, und ist wenig kantendurchscheinend. Diopsid kommt in langsäulenförmigen Krystallen und stengeligen oder faserigen Massen vor und ist blassgrün bis lauchgrün.

Der Augit findet sich als Gebirgsart (Augitfels) und als wesentlicher Gemengteil anderer Felsarten am Kaiserstuhl, Rhöngebirge, Reichenstein (Schlesien). Schön grüne und durchsichtige Diopside werden als Schmucksteine benutzt.

4. Familie. Feldspatartige.

Feldspat (Orthoklas, Kaliumfeldspat), K_2Al_2 ($Si_6 O_{16}$), erscheint in monoklinen, oft tafelartigen Krystallen, häufig in Zwillingskrystallen und kommt auch in derben Massen mit körnigem bis dichtem Gefüge vor. Er ist nach zwei gegeneinander rechtwinkeligen Richtungen vollkommen spaltbar (daher der Name Orthoklas), wasserhell bis weiss, grau, gelb, rötlich, spangrün, glasglänzend, auf der Spaltungsfläche oft perlmutterglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig; H. 6; V.-G. 2,5.

Der wasserhelle, stark glänzende Feldspat wird Adular, und, wenn er sich durch einen bläulichen Lichtschein auszeichnet, Mondstein, der durchsichtige bis durchscheinende glasartige glasiger Feldspat oder Sanidin, der durch Kupferoxyd schön grün gefärbte Amazonenstein, und der undurchsichtige, gewöhnlich weiss oder rot gefärbte, gemeiner Feldspat genannt. Mikroklin nennt man Orthoklas mit Farbenwandlung.

Der Feldspat hat als Gemengteil vieler Gebirgsarten, namentlich des Granits, Gneises und Syenits, eine ungemeine Verbreitung. Der Mondstein und Amazonenstein werden als Schmuckstein benutzt, der gemeine Feldspat findet bei Fabrikation von Porzellan, zu Glasuren und dergleichen Anwendung.

Albit (Natriumfeldspat), $Na_2Al_2(Si_6O_{16})$, erscheint in triklinen Krystallen und derben Massen mit körnigem und strahligem Gefüge. Er ist gewöhnlich weiss gefärbt, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend. Der Albit bildet wie der Orthoklas einen Gemengteil des Granits, Gneises und Syenits.

Anorthit (Calciumfeldspat), $CaAl_2(SiO_4)_2$, findet sich in triklinen Krystallen und körnigen Massen, ist weiss oder graulichweiss, durchsichtig bis durchscheinend. Er findet sich in alten Auswürflingen am Vesuv und als Gemengteil verschiedener Gesteine.

Albit (Ab) und Anorthit (An) bilden isomorphe Mischungen, denen öfters auch etwas Orthoklas beigemengt ist. Dazu gehören:

Oligoklas, 1 bis 3 Ab + 1 An; erscheint in triklinen Krystallen, meist krystallinisch körnig, ist weiss, grau, rötlich, gelb bis grün, fettglänzend; H. 6; V.-G. 2,6.

Der Oligoklas ist ein wesentlicher Gemengteil zahlreicher Gesteine, so z. B. des Granits, Gneises, Syenits zu Bodenmais (Bayern), Freiberg (Sachsen), Warmbrunn (Schlesien).

Labrador, 1 Ab + 2 bis 3 An; findet sich selten in triklinen Krystallen, meist in derben, körnigen Massen, ist graulichweiss oder grau, auf den Spaltungsflächen häufig ein schönes Farbenspiel (blau und grün, seltener gelb und rot) zeigend.

Die ein schönes Farbenspiel zeigenden Labradore finden sich insbesondere an der Küste von Labrador und auf der St. Paulsinsel. Sie werden zu Schmucksachen verschiedener Art verarbeitet. Ein schwedisches, an Labrador reiches Gestein dient zur Herstellung von Grabmonumenten.

Den Feldspaten nahestehende Mineralien sind:

Porzellanit, $NaCa_2(Al_2)_2\left\{\begin{matrix}Cl\\ Si_6O_{20}\end{matrix}\right.$; erscheint in rhombischen Krystallen, meist in derben körnigen weissen Massen. Er findet sich zu Obernzell bei Passau und liefert durch seine Verwitterung Porzellanerde.

Lasurstein, (Lasurit). Bis jetzt konnte noch keine bestimmte Formel aufgestellt werden. Er enthält Aluminiumsilikat und Natriumsulfide. Er ist lasurblau, wenig durchscheinend. Ehe die künstliche Darstellung des Ultramarins bekannt war, wurde diese Farbe aus Lasurstein bereitet: jetzt wird derselbe als Schmuckstein und zu Ornamenten verarbeitet.

5. Familie. Zeolithe.

Es gehört hierher eine Anzahl Mineralien, welche nach ihrer Zusammensetzung den Feldspaten nahe verwandt, wahrscheinlich sogar aus deren Umwandlung durch Einfluss von Wasser hervorgegangen sind, Sie geben

beim Erhitzen stets Wasser und schäumen dabei auf, daher der Name „Zeolithe“, d. h. Kochsteine. Sie sind vorherrschend weiss, glas- oder perlmutterglänzend; H. 3,5 bis 5, V.-G. 1,9 bis 2,5.

Die bekanntesten sind: **Natrolith**, $Na_2Al_2H_4(SiO_4)_3$, **Analcim**, $Na_2Al_2H_4Si_4O_{14}$, **Stilbit**, $CaAl_2H_{10}Si_6O_{21}$, **Harmotom** (Kreuzstein), $BaAl_2H_{12}Si_6O_{22}$, **Apophyllit**, $KCa_4H_{15}Si_8O_{28}$ u. s. w.

3. Sehr harte Silikate.

Wasserfreie Silikate, deren Härte über 6 beträgt.

Olivin, (Chrysolith), Mg_2SiO_4; Mg zum Teil durch Fe vertreten. Er krystallisiert rhombisch, ist meist olivengrün bis spargelgrün, gelbbraun, glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend; H. 6,5 bis 7; V.-G. 3,4.

Der Olivin findet sich in basaltischen Gesteinen, meistens in Körnern. Der durchsichtige, schön grüne wird als Edelstein benutzt.

Granat, $M''_3(M_2)^{VI}(SiO_4)_3$; $M'' =$ Ca, Mg, Fe und Mn, $(M_2)^{VI} = (Al_2)$, (Fe_2), (Mn_2) und (Cr_2). Der Granat erscheint in regulären Krystallen und derben Massen mit körnigem Gefüge, hat muscheligen bis unebenen Bruch, Glasglanz, rote, braune, gelbe, grüne und schwarze Farbe, weissen Strich, ist durchsichtig bis undurchsichtig; H. 6,5 bis 7,5; V.-G. 3,2 bis 4,3.

Von den verschiedenen Varietäten des Granats führen wir folgende an: Edler Granat oder Allmandin (Eisenaluminiumgranat), ist dunkel kirschrot, durchsichtig oder durchscheinend. Kaneelstein (Calciumaluminiumgranat) ist honiggelb bis hyacintrot und der ihm ähnlich zusammengesetzte Grossular gelb, spargelgrün bis grasgrün. Pyrop (Magnesiumaluminiumgranat) ist blutrot, durchsichtig bis durchscheinend und findet sich selten in Krystallen, meist in runden, eingewachsenen und losen Körnern. Gemeiner Granat (Calciumeisengranat), ist verschieden gefärbt, rot, braun, gelb, durchscheinend bis undurchsichtig, findet sich krystallisiert und derb ziemlich häufig. Die schwarze Abänderung des gemeinen Granats wird Melanit genannt.

Der Granat ist sehr verbreitet und findet sich in Urfelsarten eingewachsen und lose im aufgeschwemmten Lande zu Silberberg bei Bodenmais, Albenreuth in der Oberpfalz, Schönbrunn im Fichtelgebirge und an verschiedenen Orten in Sachsen, Tirol, Böhmen, Ungarn etc. Der durchsichtige edle Granat und Kaneelstein, sowie der Pyrop (böhmischer Granat) werden als Edelsteine benutzt.

Beryll (Smaragd), $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, bildet hexagonale Krystalle, hat grüne, ins Gelbe, Blaue und Weisse übergehende

Farbe, ist glasglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig; H. 7,5; V.-G. 2,7. Man nennt die durch einen kleinen Chromgehalt gras- bis apfelgrün gefärbten Varietäten Smaragd, die bläulich-grünen Aquamarin, alle übrigen Varietäten Beryll.

Der Smaragd findet sich in Urfelsarten eingewachsen und im Schuttlande in Sibirien, in Peru, im Habachthal bei Salzburg, Beryll bei Zwiesel in Bayern. Der Smaragd ist ein sehr geschätzter und auch der Aquamarin ein beliebter Edelstein.

Topas, $(Al_2)_2\,O\,Fl_2\,(SiO_4)_2$, erscheint in rhombischen, senkrecht gestreiften Prismen, ist licht- und dunkelgelb, auch farblos; grün und blau, glasglänzend, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; H. 8; V.-G. 3,5.

Der Topas findet sich zu Schneckenstein und Altenberg (Sachsen), Zinnwald und Schlackenwald (Böhmen) und Villarica (Brasilien). Er ist ein nicht sehr kostbarer Edelstein.

Turmalin (Schörl), $M''_2(Al_2)_3\begin{cases}(OH)_2\\(SiO_4)_5\end{cases}$; M'' = Mg, Ca, Fe und Mn, oft auch kleine Mengen K, Na, Li; ein Teil des (Al_2) ist durch B_2 und ein kleiner Teil des OH durch Fl vertreten. Der Turmalin krystallisiert in hexagonalen, gewöhnlich der Länge nach gestreiften Formen; auch erscheint er in derben Massen mit stengeligem Gefüge. Er ist verschieden, vorherrschend sammetschwarz oder dunkelbraun gefärbt, glasglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig; H. 7; V.-G. 3 bis 3,2.

Der Turmalin findet sich häufig eingewachsen in den Urfelsarten zu Bodenmais und im Fichtelgebirge (Bayern), Eibenstock und Schneeberg (Sachsen), Sterzing und Greiner (Tirol). Die durchsichtigen Varietäten werden als Edelsteine benutzt und liefern die Platten zu den Polarisationsapparaten.

b. Schwermetalle.

§ 30. Eisengruppe.

Eisen. Ferrum. Fe^{IV} = 56 (55,88).

Vorkommen. Das Eisen findet sich im gediegenen Zustande in der Natur nur selten, mit anderen Elementen verbunden dagegen kommt es in der Natur sehr verbreitet sowohl im Mineralreiche als auch in geringen Mengen im Pflanzen und Tierreiche vor. Die wichtigsten Eisenmineralien sind: Roteisenerz,

Fe_2O_3, Brauneisenerz, $(Fe_2)_2O_9H_6$, Magneteisenerz, Fe_3O_4, Eisenkies, FeS_2 und Spateisentein, $FeCO_3$.

Eisen, Fe; krystallisiert regulär, ist lichtstahlgrau, H. 5, geschmeidig; V.-G. 7,5 bis 7,8; wirkt sehr stark auf die Magnetnadel. Man unterscheidet tellurisches und meteorisches Eisen:

Das tellurische (irdische) Eisen findet sich sehr selten, meist in Körnern und Blättchen eingesprengt oder lose.

Das Meteoreisen kommt teils in zelligen und porösen Massen, teils eingesprengt in den Meteorsteinen vor. Diese sind rundliche oder unförmliche Massen mit abgerundeten Kanten und Ecken, welche unter eigentümlichen Feuererscheinungen aus dem Weltraume auf die Erde herabfallen. Das meteorische Eisen enthält stets Nickel, auch Kobalt und andere Metalle.

Roteisenerz (Hämatit), Fe_2O_3; erscheint in hexagonalen Krystallen, in tropfsteinartigen und nierenförmigen Gestalten und in derben Massen. Es ist eisenschwarz, stahlgrau, bräunlichrot bis kirschrot, im Striche kirschrot, metallisch glänzend bis matt; H. 6,5 bis zum Zerreiblichen herab; V.-G. 4,5 bis 5,3.

Varietäten sind:

Eisenglanz, krystallisiert oder derb mit körnigem Gefüge, eisenschwarz, zuweilen bunt angelaufen, metallglänzend. Eisenglimmer, mit glimmerartig blätterigem, feinschuppigem Gefüge, eisenschwarz bis stahlgrau, metallglänzend. Faseriges Roteisenerz (Roter Glaskopf oder Blutstein), nierenförmig und tropfsteinartig, mit faserig auseinanderlaufendem Gefüge, stahlgrau bis blutrot, schwach metallglänzend. Dichtes Roteisenerz, derb und eingesprengt, bräunlichrot bisdunkel stahlgrau, schimmernd. Roter Thoneisenstein, ein Gemenge von Roteisenerz und Thon, rotbraun, matt, zeigt beim Anhauchen Thongeruch (erdig Rötel).

Das Roteisenerz findet sich sehr häufig und in bedeutenden Massen, gang- oder lagerartig. Fundorte sind: Amberg in Bayern; Johanngeorgenstadt in Sachsen; Siegen; Ilfeld am Harz; Wasseralfingen und Aalen in Württemberg. Es dient zur Gewinnung des Eisens, als Poliermittel und Farbemittel, der Rötel zum Schreiben.

Brauneisenerz (Limonit), $(Fe_2)_2O_9H_6$, dessen Krystallisation unbekannt ist, bildet kugelige, traubige, nierenförmige oder tropfsteinartige Gestalten mit radialfaserigem Gefüge, auch derbe Massen. Es ist ockergelb bis schwärzlichbraun, im Striche gelblichbraun, schwach seideglänzend bis matt; H. 5 bis zerreiblich; V.-G. 3,5 bis 4; v. d. L. erhitzt, verliert es Wasser und wird rot.

Man unterscheidet folgende Varietäten:

Faseriges Brauneisenerz (brauner Glaskopf), meist nierenförmig, traubig, tropfsteinartig, stets faserig, nelken- bis schwärzlichbraun, äusserlich meist schwach metallglänzend. Dichtes Brauneisenerz, derb und eingesprengt, nelkenbraun, matt. Ockeriges Brauneisenerz, erdig und zerreiblich, ockergelb.

Brauner und gelber Thoneisenstein, ein Gemenge von Brauneizenerz und Thon, matt, beim Anhauchen Thongeruch zeigend. Eisennieren, kugelige, knollige Massen, Bohnen- und Linsenerze, kleine rundliche, lose oder durch ein kalkiges Bindemittel verbundene Körner von Thoneisenstein. Sumpf-, Wiesen- und Raseneisenerze sind unreine phosphorhaltige Ablagerungen des Brauneisenerzes, welche sich noch gegenwärtig an sumpfigen Orten aus eisenhaltigem Wasser bilden.

Das Brauneisenerz tritt sehr häufig und in bedeutenden Massen auf. Fundorte sind: Amberg in Bayern; Siegen; Schneeberg im Erzgebirge; Saalfeld in Thüringen; Klausthal am Harz u. s. w. Es wird zum Ausbringen des Eisens benutzt; die erdigen Varietäten dienen unter dem Namen Ocker und Umbra als Farbematerial.

Magneteisenerz (Magnetit), Fe_3O_4 oder $Fe(Fe_2)O_4$, kommt in regulären Krystallen, derb und eingesprengt vor. Es ist eisenschwarz, im Striche schwarz, metallglänzend bis matt; H. 6; V.-G. 5; sehr stark magnetisch, oft polarisch.

Das Magneteisenerz findet sich ziemlich häufig, Lager und Stöcke bildend, in Hof (Bayern), Gülsen bei Kraubat (Steiermark), Greiner und Pfitsch (Tirol), Fahlun (Schweden). Es liefert ein vortreffliches Eisen und wird als natürlicher Magnet gebraucht.

Eisenkies oder **Schwefelkies** (Pyrit), FeS_2, enthält zuweilen etwas Au oder Ag. Er findet sich in regulären Krystallen, in kugeligen traubigen, nierenförmigen Gestalten, als Versteinerungsmasse, am häufigsten aber derb und eingesprengt, ist speisgelb (helles Gelb mit etwas Grau) bis messinggelb, im Striche bräunlichschwarz, metallglänzend: H. 6,5, am Stahle stark funkend und beim Zerschlagen nach Schwefel riechend; V.-G. 5.

Der Eisenkies ist ein allgemein verbreitetes Mineral. Fundorte sind: Silberberg und Arzberg (Bayern), Freiberg (Sachsen), Pfitsch (Tirol), Klausthal am Harz, Insel Elba. Er dient zur Darstellung von Schwefel, Schwefelsäure und Eisenvitriol.

Markasit (rhombischer Eisenkies, Wasserkies, Strahlkies, Speerkies, Kammkies), FeS_2, bildet rhombische Krystalle, häufig

Zwillingsbildungen, durch welche die sogenannten Hahnenkämme und Speerspitzen entstehen, sonst derb und eingesprengt. Die Farbe ist licht speisgelb, Strich grünlichgrau. H. 6,5; V.-G. 4,7; oxydiert sich sehr leicht, wobei Eisenvitriol und freie Schwefelsäure gebildet wird.

Der Markasit findet sich in verschiedenen Gesteinen eingewachsen, in Stein- und Braunkohle ziemlich verbreitet, aber weniger häufig als die vorige Spezies. Anwendung wie Eisenkies.

Magnetkies, Fe_7S_8 oder $Fe_5(Fe_2)S_8$, erscheint selten in deutlichen, hexagonalen Krystallen, meist derb und eingesprengt. Er ist bronzegelb, tombakbraun anlaufend, im Striche graulichschwarz, metallglänzend; H. 4; V.-G. 4,6; auf die Magnetnadel wirkend. Der Magnetkies findet sich in Bodenmais (Bayern), Andreasberg am Harz, Kupferberg (Schlesien). Anwendung wie Eisenkies.

Arsenkies, FeAsS, zuweilen silberhaltig, bildet rhombische Krystalle und derbe Massen, ist silberweiss bis stahlgrau, im Striche graulichschwarz, metallglänzend; H. 5 bis 6; V.-G. 6.

Der Arsenkies findet sich bei Arzberg (Bayern), Freiberg (Sachsen), Andreasberg am Harz, Joachimsthal (Böhmen). Er wird zur Darstellung des Arsens und der Arsenpräparate benutzt.

Eisenspat oder **Spateisenstein**, $FeCO_3$; Fe gewöhnlich zum Teil durch Ca, Mg oder Mn vertreten. Er erscheint in hexagonalen Krystallen, in traubigen und nierenförmigen Gestalten und in derben Massen, ist gelblichgrau bis gelblich-braun, glas- bis perlmutterglänzend; H. 4; V.-G. 3,8. Er wird an der Luft infolge der Bildung von Eisen- und Manganhydroxyd nach und nach schwarzbraun und matt.

Der Eisenspat findet sich zu Klausthal am Harz, Schmalkalden (Hessen), Neuenburg (Württemberg), Eisenerz (Steiermark). Er ist ein vorzügliches Eisenerz.

Gewinnung und Eigenschaften. Chemisch reines Eisen wird durch Reduktion von reinem Eisenoxyd mit Wasserstoff als ein schwarzgraues Pulver erhalten, welches, wenn die Reduktion unter Rotglut stattfand, selbstentzündlich (pyrophorisch) ist. Im zusammenhängenden Zustande (durch Schmelzen in der Knallgasflamme gewonnen) ist es silberweiss, sehr glänzend und so weich, dass es mit dem Messer geschnitten werden kann. Es ist ziehbar, hämmerbar und schmilzt erst bei etwa

1800°. Das auf technischem Wege erzeugte Eisen enthält stets Kohlenstoff und nach dem verschiedenen Gehalt an diesem Element unterscheidet man 2 verschiedene Arten von Eisen:

Roheisen oder Gusseisen mit 2,3 bis 6 Proz. Kohlenstoff;
Schmiedbares Eisen mit weniger als 2,3 Proz. Kohlenstoff.

I. Roheisen.

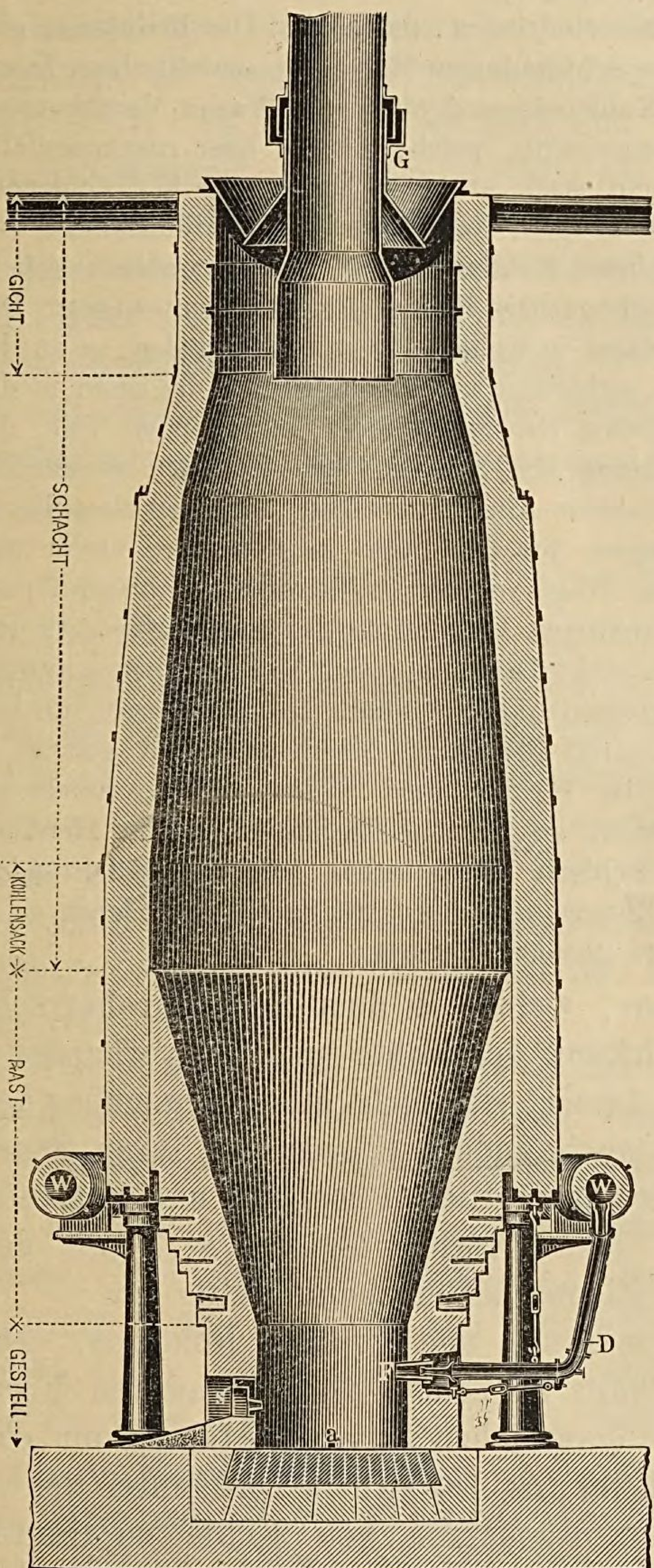
Das Roheisen enthält 2,3 bis 6 Proz. Kohlenstoff, teils chemisch gebunden, teils in Form von Graphitblättchen eingemengt, schmilzt ohne vorausgehende Erweichung und ist daher nicht schmiedbar; bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde.

Das Roheisen oder Gusseisen wird immer zunächst aus den eisenhaltigen Mineralien gewonnen, seine Erzeugung geht der des Stahls und des Stabeisens voran. Von den oben genannten Verbindungen des Eisens sind es die Oxyde und das Karbonat, die zur Gewinnung des Roheisens dienen; sie heissen Eisenerze. Sie werden gehörig zerkleinert und mit Kalkstein, zuweilen mit Quarz, Thon oder anderen kieselsäurereichen Mineralien (Zuschlag) gemengt, in mit Holzkohle oder Koks abwechselnden Schichten durch die Öffnung (Gicht) eines Gebläseschachtofens (Hochofens) in dem Masse eingetragen, als der Brennstoff unten verzehrt wird und das Eisen und die Schlacke, ein aus den Beimengungen (Gangart) der angewandten Erze und den Zuschlägen gebildetes leicht schmelzbares Calcium-Aluminiumsilikat, herabschmilzt. Das sich im untersten Teile des Hochofens, dem Herde, ansammelnde Eisen wird von Zeit zu Zeit auslaufen gelassen.

Fig. 35 stellt einen Hochofen im Durchschnitt dar. Der aus den besten feuerfesten Steinen erbaute Ofen ist etwa 20 m hoch und besteht aus zwei unabhängig von einander aufgeführten Teilen. Einen dieser Teile bilden Gestell und Rast, den andren der Schacht. Der höchste Teil des Schachtes heisst Gicht und ist mit dem Gichtmantel oder Gasfang G versehen, welcher aus Fülltrichter, Gichtverschluss und Gasabführungsrohr besteht und an einer Kette am Ende eines Hebels zu hängen pflegt, durch welchen er gehoben und gesenkt werden kann. Nach unten erweitert sich der Schacht und heisst an der weitesten Stelle Kohlensack. Hierauf folgt die Rast, welche sich nach abwärts verengt und nach unten in einen senkrecht niedergehenden Teil, das Gestell zusammenzieht, auf dessen unterem Teile, dem Herde, sich die Schmelzprodukte sammeln. In dem Gestelle befinden sich drei Öffnungen, welche mit durch Wasser kühlbare Metallhohlkörper, die Formen F, ausgesetzt sind. In diese lassen sich die Mündungen des Gebläses (Wind) W, die Düsen D, mit Hilfe des Getriebes aus- und einrücken. Ohne diese

Formen würden sich die Luftzuführungsöffnungen schnell erweitern und auch die in solche Öffnungen einmündenden Metalldüsen schnell verbrennen. Das Gestell enthält ferner das Stichloch (Abstich) a, welches während des Schmelzens mittelst Thon geschlossen, das Ausfliessen des Eisens vermittelt, sobald man mit einem eisernen Spiess eine Öffnung hineinschlägt. Für den Abfluss der sich ansammelnden Schlacke dient die Schlackenform s, ein den Windformen ähnlicher, durch Wasser kühlbarer hohler Metallkörper, welcher in einem grösseren, einen Teil der Gestellwand bildenden Metallhohlkörper eingesetzt ist.

Figur 35 nach Borchers.



Beim Betrieb des Hochofens wird derselbe zuerst angewärmt, dann allmählich bis an die Gicht mit Brennstoff gefüllt, worauf man das Gebläse in Thätigkeit setzt, d. h. die Luft (den Wind) einführt und oben die Beschickung und Kohle einträgt. Der chemische Prozess, der dabei eintritt, ist je nach den Zonen des Schachtes ein verschiedener. Im Gestelle über der Form verbrennt das Brennmaterial zu Kohlensäureanhydrid, welches aber, indem es durch die höher liegenden Schichten Kohle strömt, zu Kohlenoxyd reduziert wird. Da der Brennstoff immer Alkalien enthält, so entsteht auch unter Vermittelung des durch die weissglühende Kohle entstandenen Kaliums aus Stickstoff und Kohlenstoff Cyan, welches als Kaliumcyanid sich verflüchtigt. Die Gase, welche aus der Gicht durch das Gasabführungsrohr ent-

weichen, enthalten 30 Proz. Kohlenoxyd, sind brennbar und werden dazu benutzt, um die Dampfkessel für die Gebläsemaschinen und den Wind zu erhitzen. Im obersten Drittel des Schachtes, der Vorwärmzone, wird die Beschickung vorgewärmt. In einer tieferen Zone, der Reduktionszone, welche die unteren zwei Drittel des Schachtes umfasst, wird das Erz durch Kohle und die durchströmenden heissen Gase (Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffe und Cyan), welche bis in das Innere der Erzstücke eindringen, reduziert. Die Reduktion gibt einerseits zur Entstehung einer schwammigen Masse von metallischem Eisen, andererseits zur Bildung von Kohlensäureanhydrid und Wasser Veranlassung. Weiter unten, in der Kohlungszone, welche mit der Rast zusammenfällt, kommt das reduzierte Eisen mit stark erhitzter Kohle und mit kohlenden Gasarten, namentlich Kohlenoxydgas, dampfförmigem Kaliumcyanid und freiem Cyangas zusammen, nimmt Kohlenstoff auf und verwandelt sich in das leichter als reines Eisen schmelzbare Roheisen oder Gusseisen. Das Kohlenoxyd verwandelt sich dabei in Kohlensäureanhydrid, indem es an das Eisen Kohlenstoff abgibt. So vorbereitet kommt allmählich das Eisen in das Gestell, in dessen oberen, freien Sauerstoff nicht enthaltenden Teil, der Schmelzzone, die Schmelzung von Schlacke und Roheisen gleichzeitig eintritt. Die Schlacke, ein Calcium-Aluminiumsilikat, fällt mit dem Eisen, dasselbe umhüllend, tropfenweise vor der Form in den Herd nieder und schützt das Eisen auf seinem Wege vor der oxydierenden Gebläseluft, sowie im Herde selbst vor der weiteren Einwirkung des Sauerstoffes. In dem untern Teil des Gestells, der Oxydations- oder Verbrennungszone, wird die Kohle zu Kohlensäureanhydrid verbrannt. In dem Masse, wie hier das Brennmaterial verbrennt, sinkt die übrige Masse nach nnd gelangt so durch alle Teile des Ofens. Im Herde sondern sich die geschmolzenen Massen nach ihrem Volumgewicht, zu oberst die Schlacke. Ist der Herd mit Eisen gefüllt, so wird das Stichloch durchstochen (alle 8 bis 12 Stunden) und das Eisen fliesst durch Rinnen in Formen von Sand, in welchen es zu prismatischen Stücken, Gänze genannt, erstarrt.

Die hohe Temperatur, welche in dem Hochofen herrscht, und die reduzierende Wirkung der Kohle und der vorhandenen Kohlenstoffverbindungen äussert sich nicht allein gegenüber dem Eisen, sondern scheidet auch andere Körper aus ihren Sauerstoffverbindungen ab, so namentlich Phosphor und Schwefel, Silicium und Mangan. Diese Körper legieren sich mit dem Eisen und ändern seine Eigenschaften mannigfaltig ab.

Man unterscheidet weisses und graues Roheisen. Das weisse Roheisen enthält in seiner vollkommensten Form, dem kohlenstoff- und manganreichen Spiegeleisen, nur chemisch gebundenen Kohlenstoff, es löst sich in verdünnter Schwefelsäure auf, ohne einen Rückstand von Kohle zu hinterlassen, indem aller Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff entweicht. Sein V.-G. = 7,6. Es ist sehr hart, spröde, schmilzt leicht

(bei 1100 °) aber zu einer dickflüssigen Masse, erstarrt beim Erkalten mit rauher Oberfläche, zieht sich dabei unregelmässig zusammen, und ist deshalb im allgemeinen zum Guss nicht brauchbar, dient aber zur Fabrikation von Stahl und Stabeisen. Graues Roheisen enthält einen grossen Teil des Kohlenstoffs in Gestalt von Graphitblättchen, welche beim Auflösen des Roheisens in verdünnter Schwefelsäure zurückbleiben. Sein V.-G. = 7. Es ist nicht so hart und spröde wie das weisse, schmilzt weniger leicht (bei 1200 °) als weisses Roheisen, aber zu einer dünnflüssigen Masse, erstarrt beim Erkalten mit regelmässiger Oberfläche, zieht sich hierauf gleichförmig zusammen und eignet sich deshalb und weil es sich wegen seiner Weiche leicht bearbeiten lässt, zum Gusse.

Ob mehr weisses oder graues Roheisen entsteht, hängt von der Zeit ab, welche dem geschmolzenen Roheisen zum Abkühlen gelassen wird.

II. Schmiedbares Eisen.

Das schmiedbare Eisen enthält weniger als 2,3 Proz. Kohlenstoff und diesen fast nur in gebundenem Zustande. Beim Erhitzen erweicht es allmählich und ist daher schmiedbar, dehnbar. Steigt der Kohlenstoffgehalt auf 0,6 Proz. und darüber, so wird es härtbar, d. h. es wird sehr hart und spröde, sobald man es anf etwa 800° erhitzt und plötzlich abkühlt (ablöscht). Solche härtbaren Eisensorten heissen Stahl. Nicht härtbares schmiedbares Eisen führt den Namen Schmiedeeisen oder Stabeisen.

Das schmiedbare Eisen wird durch Kohlenstoffentziehung aus dem Roheisen hergestellt und zwar durch drei Prozesse: 1. Puddelprozess, 2. Frischprozess, 3. Bessemerprozess.

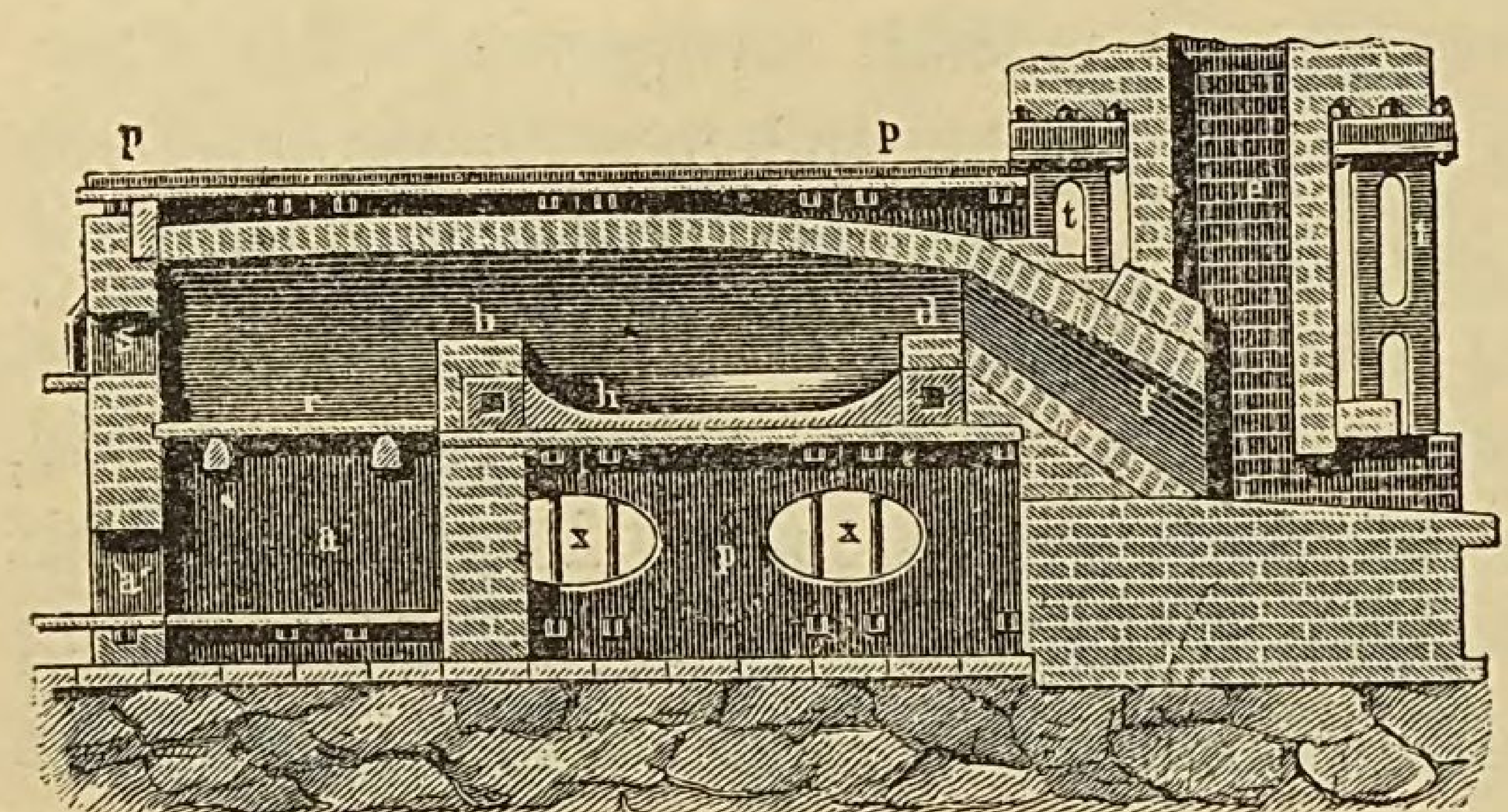
1. Der Puddelprozess. Das Roheisen wird auf dem vertieften Herd eines Flammenofen (Puddelofen) bei Zutritt der Luft flüssig gemacht und beständig mit eisernen Stangen durchgerührt (to puddle = rühren), wobei ein Teil des Eisens sich oxydiert. Das Eisenoxyd (welches man auch wohl in der Form von Eisenhammerschlag eigens zusetzt) wirkt auf den in dem Eisen enthaltenen Kohlenstoff und verbrennt ihn zu Kohlenoxyd, welches entweicht. Gleichzeitig erleidet aber auch das Silicium und die anderen Beimengungen des Eisens eine Oxy-

dation: das Silicium wird zu Kieselsäureanhydrid verbrannt, welches mit dem oxydierten Eisen eine leicht schmelzbare Schlacke bildet, während der Schwefel in Schwefligsäureanhydrid, der Phosphor in Phosphorsäureanhydrid übergeführt wird. In dem Masse als die Oxydation vorschreitet, wird das Eisen immer dickflüssiger, dann teigartig und lässt sich zuletzt zu einem zusammenhängenden Klumpen, die Luppe genannt, vereinigen. Die Luppe wird mit Zangen unter einen schweren Hammer gebracht und durch Schlagen mit demselben die Schlacke ausgepresst, worauf sie nochmals weissglühend gemacht und dann entweder zu Stäben ausgeschmiedet oder in den Walzwerken direkt zu Schienen, Formeisen oder Eisenblech ausgewalzt wird.

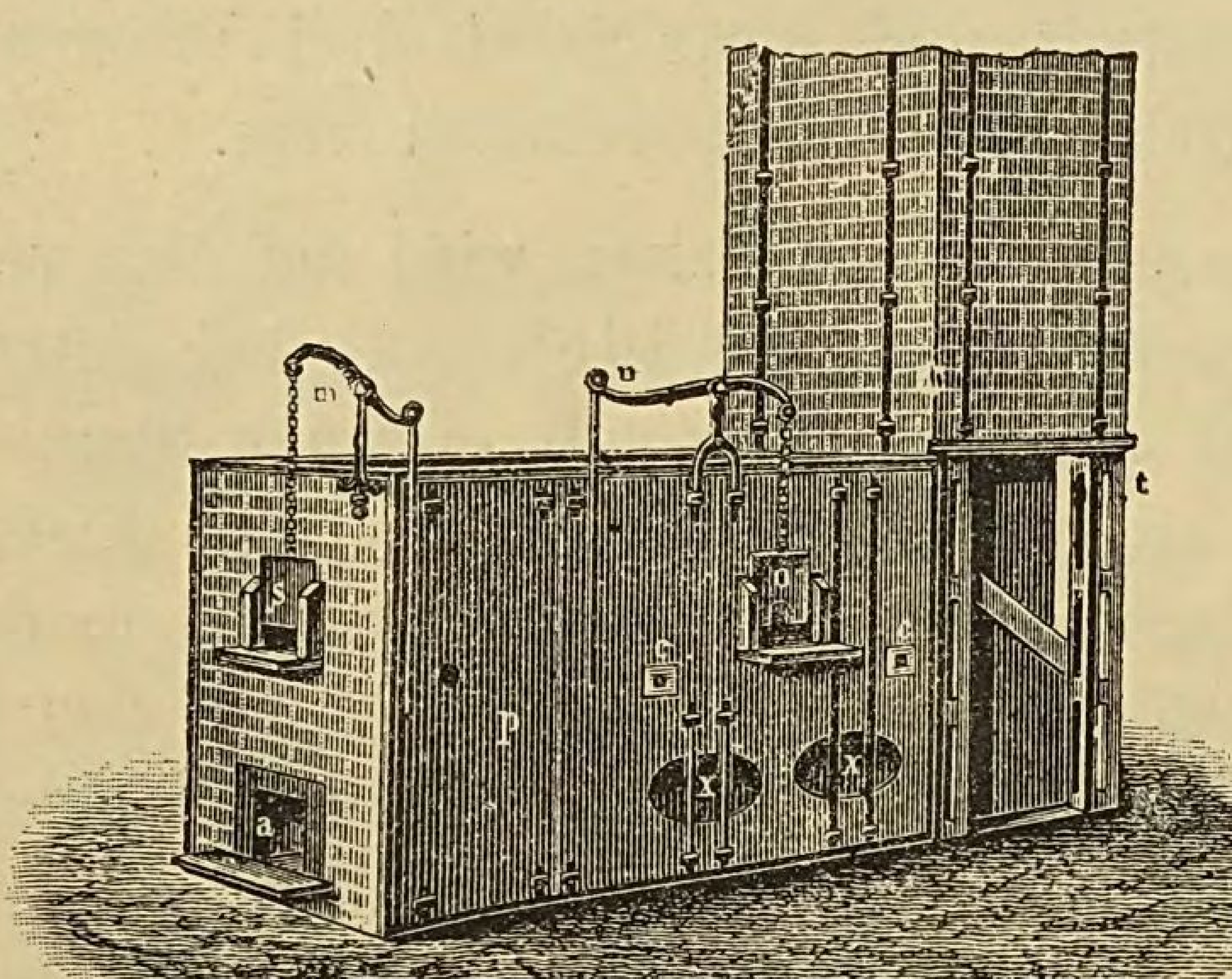
Will man Stahl herstellen, so unterbricht man den Entkohlungsprozess, wenn der Kohlenstoffgehalt des Roheisens auf den des Stahles heruntergegangen ist. Solcher Stahl heisst Schweissstahl.

Der Puddelofen, Figur 36 u. 37, besteht aus einem langen Herd r; h ist der Rost mit der Schüröffnung s, welche durch einen Schieber verschlossen werden kann. Die Feuergase schlagen über die Feuerbrücke d, schmelzen das Eisen und entweichen durch einen engen Kanal, den Fuchs f, in die Esse e.

Figur 36.



Figur 37.



2. Der Frischprozess. Das Roheisen wird in offenen Herden mit Holzkohle geschmolzen und durch aufgeblasene Luft entkohlt. Der Frischprozess wird des theueren dazu erforderlichen Brennmateriales wegen nur noch selten ausgeführt.

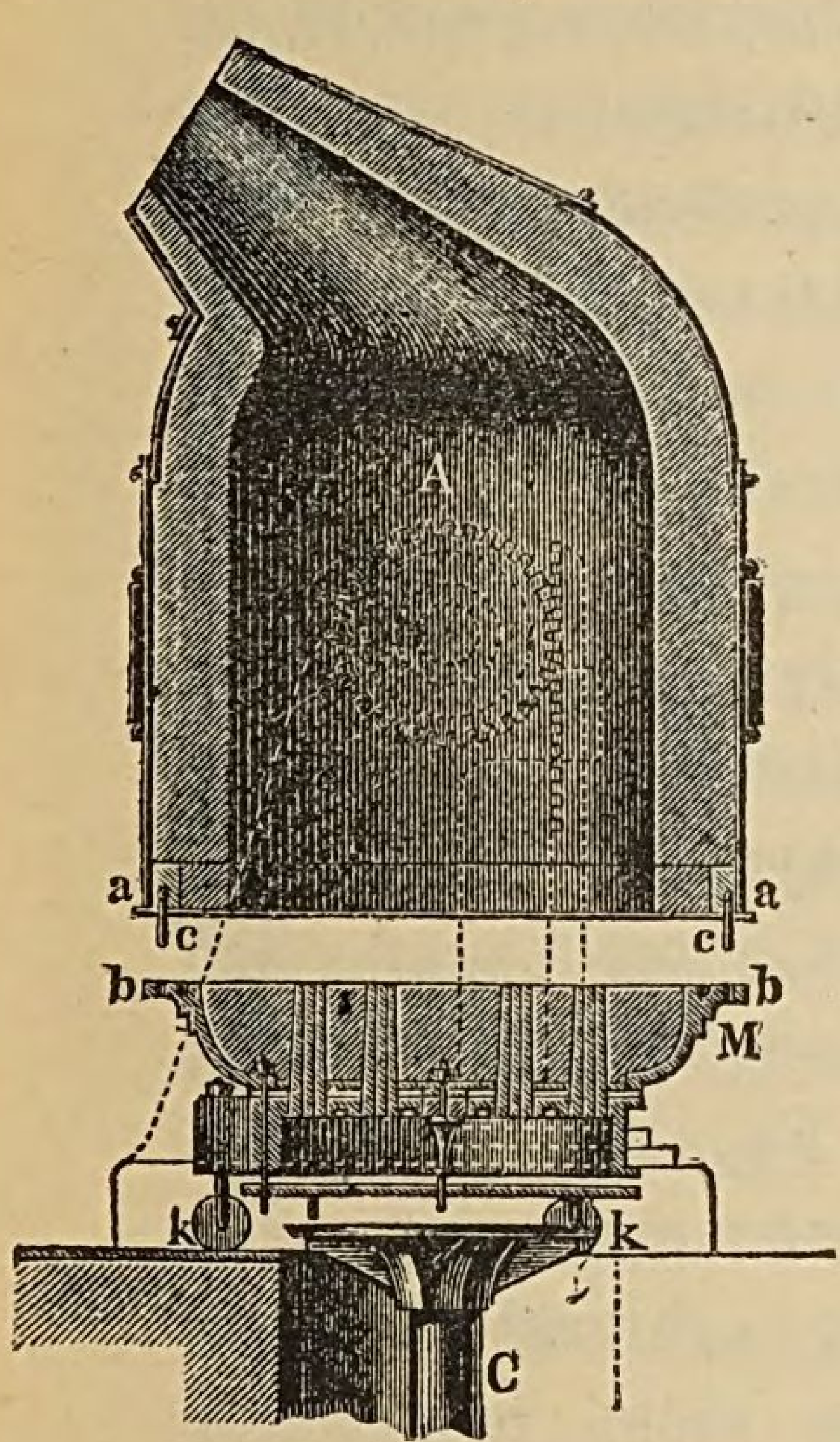
3. Der Bessemerprozess besteht darin, dass man in ein

birnförmiges, aus feuerfestem Thon und Schmiedeeisen verfertigtes Gefäss geschmolzenes Roheisen bringt und durch dasselbe mittels eines kräftigen Gebläses einen Luftstrom treibt, wodurch eine rasche Oxydation des Kohlenstoffs, Siliciums, Schwefels und der anderen Verunreinignngen bewirkt wird.

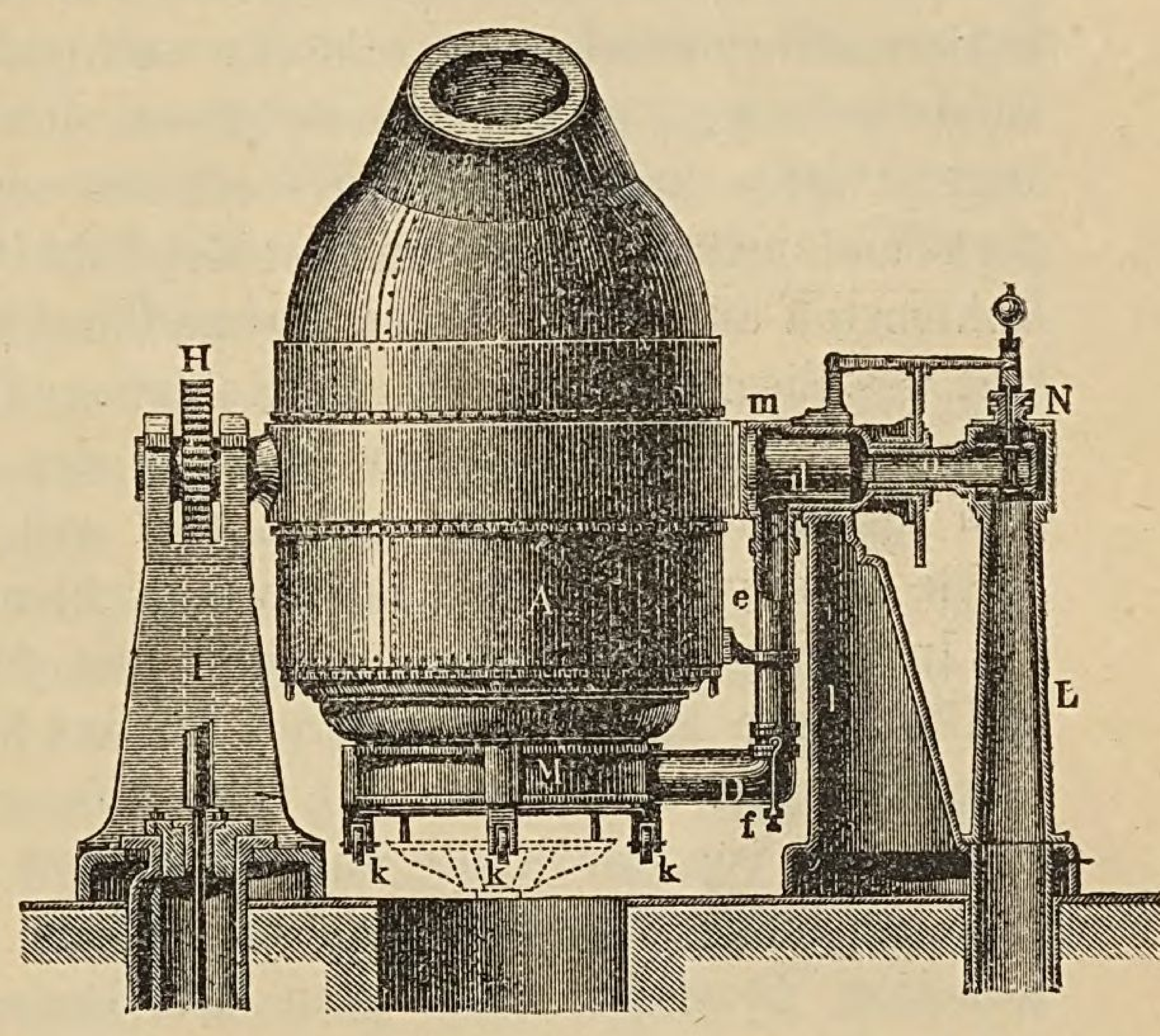
Will man Stahl erhalten, so stellt man das Gebläse ab, kippt die Birne und gibt durch ihren Hals den zur Stahlbildung erforderlichen Kohlenstoff in Form von kohlenstoffreichem Roheisen hinzu (Rückkohlung), richtet wieder auf und lässt das Gebläse noch kurze Zeit wirken. Solcher Stahl heisst *Flussstahl*.

Die Retorte, Figur 38 und 39, auch Birne genannt, ist aus zwei Stücken zusammengesetzt; das untere M, welches die Düsen und Windkästen enthält, ist ein beckenförmiges Gefäss, welches innen mit feuerfestem Thon ausgeschlagen ist und durch hydraulische Pressung mittelst

Figur 38.



Figur 39.



des Kolbens C an den unteren Rand der Retorte A, welche ebenfalls mit Thon ausgeschlagen ist, angedrückt wird. Die Birne hängt an zwei Zapfen, um die sie durch das Zahnrad H gedreht werden kann. Man lässt Roheisen durch eine Rinne in den Hals der geneigten Birne einfliessen, stellt sie dann aufrecht und lässt das Gebläse an. Es werden zunächst Silicium, Mangan und ein Teil des Eisens oxydiert, wobei die Temperatur so hoch steigt, dass das Metall flüssig bleibt und sich eine kieselreiche Schlacke bildet, welche ihre Kieselerde aus dem Thonbeschlag nimmt. Ist diese erste Periode beendigt, so zeigt sich am Halse eine zugespitzte orangegelbe Flamme mit

blauen Streifen und blauem Saum. Sodann tritt die Kochperiode ein, indem die eisenoxydhaltige Schlacke den Kohlenstoff des Eisens unter Aufwallen und Bildung von Kohlenoxyd oxydiert, wobei eine stark leuchtende, stossweisse flackernde Flamme mit Eisenfunken auftritt. Hört dieselbe auf, dann ist aller Kohlenstoff oxydiert und ebenfalls ein Teil des Eisens.

Um stark phosphorhaltiges Eisen in phosphorfreien Stahl zu verwandeln, wendet man den sogenannten basischen Bessemerprozess (Thomasprozess) an. Dieser beruht darauf, dass zur inneren Ausfütterung der Birnen ein aus Thon und Kalk, Magnesia oder gebranntem Dolomit bestehendes Material verwendet wird. Die genannten Basen wirken in der Weise, dass die durch Oxydation des Phosphors erzeugte Phosphorsäure von den Basen gebunden und ersterer somit dem Eisen entzogen wird (Thomasschlacke). Diese Schlacke findet gemahlen unter dem Namen Schlackenmehl als Düngemittel Verwendung.

Der Stahl steht hinsichtlich seines Kohlenstoffgehaltes zwischen Roheisen und Stabeisen und kann deshalb auch aus dem Stabeisen durch Kohlenstoffzuführung (Zementstahl) gegewonnen werden, indem man Stabeisen in flachen Stäben mit Holzkohlenpulver, welchem man häufig auch stickstoffreiche tierische Kohle beimengt, in wohlzuverschliessenden aus feuerfestem Thon angefertigten kastenförmigen Gefässen schichtet, mit Thon bedeckt und mehrere Tage lang der Rotglühhitze aussetzt, wobei es Kohlenstoff aufnimmt. Diese Umwandlung beruht auf der Fähigkeit des Eisens, in der Wärme Kohlenoxyd zu absorbieren. Die geringe Menge Luft, welche sich in den Gefässen findet, die zum Zementieren dienen, bildet bald mit dem Kohlenstoff der Kohle eine gewisse Quantität von Kohlenoxydgas, welches in das Innere der Eisenstäbe eindringt und dort unter Abgabe der Hälfte seines Kohlenstoffgehaltes an das Eisen sich in Kohlensäureanhydrid umwandelt ($2CO + xFe = Fe_xC + CO_2$), das neuerdings von der Kohle zu Kohlenoxyd reduziert wird, was sich so lange fortsetzt, bis das Eisen in kohlenstoffreiches Roheisen übergeht, wenn man den Prozess nicht rechtzeitig unterbricht, um dem Produkt den richtigen Kohlenstoffgehalt zu sichern.

Die nach einer der genannten Methoden erhaltenen Stahlsorten haben eine sehr ungleichartige Beschaffenheit und müssen noch einer weiteren Operation unterworfen werden, um eine Ausgleichung der zu viel gekohlten Teile mit den noch zu wenig gekohlten Teilen und somit eine homogene Masse zu erhalten. Der Stahl wird zu diesem Zwecke in Stangen ausgeschmiedet,

dann durch rasches Erkalten gehärtet und zerschlagen. Die gleichartigen Massen bleiben vereinigt und lassen sich nach ihrem Aussehen sortieren; man vereinigt die nach ihrer Beschaffenheit zusammengehörigen Massen zu grösseren Packeten, erhitzt sie und schmiedet sie neuerdings zu Stangen aus und wiederholt diese Operation so lange, bis eine gleichartige Masse entsteht; das Produkt heisst Gerbstahl. Wird die gewünschte gleichmässige Beschaffenheit des Stahles durch Umschmelzen desselben in feuerfesten Tiegeln erzielt, so erhält man den Gussstahl.

Schmiedeeisen oder Stabeisen. Sein V.-G. = 7,8. Es ist weicher als Roheisen, hellgrau, glänzend, sehr fest, zeigt in gewalzten Massen ein sehnigfaseriges Gefüge und hakigen Bruch, während das geschmiedete feinkörnig ist[1]). Es ist das zäheste Eisen und überhaupt das zäheste und zugleich härteste unter den geschmeidigen Metallen. Es lässt sich schmieden, walzen, ist aber nicht härtbar wie Stahl (siehe diesen). Es ist in Weissglühhitze schweissbar, d. h. es lassen sich einzelne Stücke bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen, und erst bei 1600° schmelzbar. Im Handel unterscheidet man je nach dem Querschnitt Quadrat-, Flach- und Rundeisen, T- und Winkeleisen.

Stahl. Sein V.-G. = 7,6 bis 7,8. Er besitzt eine grauweisse Farbe, ein sehr feinkörniges, gleichartiges Gefüge, ist sehr politurfähig und weniger zähe, aber härter und spröder als Schmiedeeisen. Wird Stahl zum Glühen erhitzt und hierauf durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt, d. h. abgelöscht, so wird er sehr hart und spröde. Durch allmähliges Erhitzen bis auf eine bestimmte Temperatur und langsames Erkaltenlassen kann dem Stahl die Härte und Sprödigkeit wieder genommen werden. Bei diesem Verfahren, welches man das Anlassen des Stahls nennt, verändert derselbe seine Farbe. So erscheint er bei 220° gelb, wird braun, bei 260° purpurrot, dann violett, hellblau und bei 300° dunkelblau. Diese Anlauffarben benutzt man in der Praxis zur richtigen Beurteilung des mehr

1) Das sehnige Schmiedeeisen nimmt unter dem Einflusse anhaltender Erschütterungen, Stösse etc. feinkörnige Struktur, zugleich aber mit grösserer Härte, leichtere Brüchigkeit an, ein Umstand, welcher namentlich für die aus Walzeisen bestehenden Eisenbahnwagenachsen in Frage kommt.

oder weniger bedeutenden Härtegrades, welcher dem Stahl zu zu bestimmten Anwendungen, zu Messern, Sägen, Uhrfedern u. s. w. durch das Härten erteilt werden soll. Stahl ist in Rotglut schmiedbar und in Weissglut schweissbar, auch ist er in heller Weissglut (bei 1300 – 1400°) schmelzbar; er vereinigt also die Eigenschaften des Schmiedeeisens mit denen des Gusseisens.

An trockner Luft bleibt das Eisen unverändert, an feuchter und kohlensäureanhydridhaltiger Luft oder unter solchem Wasser rostet es, d. h. es verwandelt sich zunächst in Eisenkarbonat, welches dann aber in Eisenhydroxyd (Rost) übergeht. Verdünnte Salz-, Schwefel- und Salpetersäure lösen das Eisen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Eisensalzen auf. Konzentrierte Säuren greifen es in der Kälte kaum an. Zum Glühen erhitzt, oxydiert es sich leicht, wobei die Oberfläche unansehnlich schwarz und blättrig wird; beim Schmieden des glühenden Eisens springt das gebildete Oxyd (Fe_3O_4) unter den Schlägen des Hammers weg und wird deshalb Hammerschlag genannt. Das Eisen wird zur Anfertigung von Werkzeugen, Maschinen und Geräten aller Art verwandt und ist das nützlichste aller Metalle.

Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen.

Man kennt vier Oxydationsstufen des Eisens, nämlich: Eisenoxydul, FeO, Eisenoxyd, Fe_2O_3, Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 und Eisensäureanhydrid, FeO_3. Die vom Eisenoxydul sich herleitenden Verbindungen heissen Oxydul- (Chlorür-, Sulfür-) oder Ferroverbindungen; in ihnen tritt nur ein einziges Metallatom auf, welches sich nicht sättigt und sich daher, obwohl vierwertig, gerade wie ein zweiwertiges Element verhält. Vom Oxyd leiten sich die Oxyd- (Chlorid-, Sulfid-) oder Ferriverbindungen ab, bei welchen zwei Atome des Metalles, als Doppelatom, $Fe_2^{VI} = \equiv Fe - Fe \equiv$ vorhanden sind. Dasselbe gilt für die übrigen Metalle der Eisengruppe. Im Allgemeinen sind also die Oxydulverbindungen dieser Metalle den Magnesiumverbindungen, die Oxydverbindungen den Aluminiumverbindungen entsprechend zusammengesetzt.

Die Umwandlung der Verbindungen der ersten Reihe in die der zweiten erfolgt durch Oxydation:

$$2\,FeCl_2 + O + 2\,HCl = Fe_2Cl_6 + H_2O.$$
$$2\,FeSO_4 + O + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Der entgegengesetzte Prozess wird durch Reduktion, gewöhnlich mittelst nascierenden Wasserstoff zuwege gebracht.

$$Fe_2Cl_6 + 2\,H = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl.$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4.$$

Eisenoxydul, FeO, und **Eisenhydroxydul**, $Fe(OH)_2$. Eisenoxydul ist ein schwer rein zu erhaltendes, schwarzes Pulver. Eisenhydroxydul wird auf Zusatz von Kaliumlauge zu einer Eisenoxydulsalzlösung als ein weisser Niederschlag erhalten, der sich an der Luft rasch oxydiert und, indem er sich grau, grün und schwarz färbt, zuletzt in braunes Eisenhydroxyd übergeht.

Eisenoxyd, Fe_2O_3, und **Eisenhydroxyd**, $Fe_2(OH)_6$. Eisenoxyd oder Ferrioxyd findet sich als Roteisenerz in der Natur. Künstlich erhält man es durch Glühen des Hydroxydes, des Nitrats oder des Sulfats. Man erhält es aus letzterem als Nebenprodukt bei der Bereitung der Nordhäuser Schwefelsäure. Es ist ein rotbraunes Pulver, welches sich nur langsam in Säuren auflöst. Es findet unter dem Namen Englischrot, Colcothar und Caput mortuum als Farbe und Polierpulver Anwendung.

Eisenhydroxyd oder Ferrihydroxyd wird durch Fällen der Lösung eines Ferrisalzes mit Ammoniak oder ätzenden Alkalien als ein voluminöser rotbrauner Niederschlag erhalten:

$$Fe_2Cl_6 + 6\,NH_3 + 6\,H_2O = 6\,NH_4Cl + Fe_2(OH)_6.$$

Das Eisenhydroxyd löst sich, frisch dargestellt, in Säuren immer leicht auf, bei längerem Verweilen unter Wasser und besonders rasch beim Kochen mit demselben geht es in $Fe_2O_5H_4$, $(Fe_2)_2O_9H_6$ oder $(Fe_2)_2O_7H_2$ über und wird schwer löslich in den Säuren. Ähnliche Anhydroxyde finden sich in der Natur als Brauneisenerz.

Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4, findet sich in der Natur als Magneteisenerz. Es entsteht beim Verbrennen des Eisens in hoher Temperatur (Eisenhammerschlag), sowie beim Hinüberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen. Es ist schwarz, sehr magnetisch und schwer löslich in Säuren.

Das Eisensäureanhydrid und die Eisensäure sind nur in Verbindungen, besonders als Kaliumferrat, K_2FeO_4, bekannt, welches sich bildet, wenn man durch eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd, die Eisenhydroxyd suspendiert enthält, Chlorgas leitet. Es bildet eine kirschrote Lösung, die sich von selbst in Kaliumhydroxyd und Sauerstoff zersetzt.

Eisensulfür (Einfach-Schwefeleisen), FeS, stellt man durch Zusammenschmelzen von Eisenspänen und Schwefel dar. Es bildet eine graulich-bronzefarbene krystallinische Masse, die man zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs benutzt Auf nassem Wege erhält man es durch Fällen eines Eisensalzes durch Ammoniumsulfid als schwarzes Pulver, das sich in feuchtem Zustande schnell oxydiert.

Eisenchlorür oder **Ferrochlorid**, $FeCl_2 \cdot 4aq.$, erhält man durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Abdampfen bei Luftabschluss. Es ist in Wasser leicht löslich und krytallisiert in grünen rhombischen zerfliesslichen Krystallen.

Eisenchlorid oder **Ferrichlorid**, Fe_2Cl_6, erhält man durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Salzsäure oder durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Eisenchlorür und Abdampfen der Lösung als eine gelbe, krystallinische Masse, welche zerfliesslich und in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. Es wird in der Färberei und in der Medizin angewandt.

Eisensulfat oder **Ferrosulfat** (schwefelsaures Eisenoxydul), $FeSO_4 \cdot 7aq.$, auch Eisenvitriol oder grüner Vitriol genannt, gewinnt man im grossen durch Verwitternlassen oder Rösten von Eisenkies, Auslaugen mit Wasser und Eindampfen. Das so dargestellte Eisensulfat enthält meist Verunreinigungen, unter denen sich meistens Kupfer- und Zinksulfat befinden. Rein erhält man es, indem man Eisen in verdünnter Schwefelsäure löst. Es krystallisiert in blaugrünen, monoklinen Prismen, welche sich in Wasser leicht lösen ($^{70}/_{100}$). Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und die Krystalle zerfallen zu einem weissen Pulver. Durch Glühen wird es zersetzt (vgl. S. 77). Setzt man die Krystalle der Luft aus, so verlieren sie bald ihre schöne grüne Farbe, indem sie Sauerstoff aufnehmen und sich mit einem Anflug von basischen Ferrisulfat bedecken.

Das Eisensulfat wird in der Medizin, in der Färberei zum Schwarzfärben, zur Bereitung der Tinte, zur Desinfizierung der Kloaken u. s. w. gebraucht.

Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd), $Fe_2(SO_4)_3$, erhält man durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure oder durch Oxydation einer mit Schwefelsäure vermischten Lösung von Eisensulfat mittelst Salpetersäure. Es bildet ein gelblich-weisses, amorphes zerfliessliches Pulver, welches in Wasser mit rotgelber Farbe löslich ist.

Eisenkarbonat oder **Ferrokarbonat** (kohlensaures Eisenoxydul), $FeCO_3$, kommt als Spateisenstein vor und entsteht künstlich aus einer Ferrosalzlösung bei Zusatz von Alkalikarbonat als weisser Niederschlag, der sich in der Luft bald in braunes Hydroxyd verwandelt. Es löst sich in Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält und ist als saures Salz ein Bestandteil der Stahlwässer.

Erkennung. Die Eisensalze sind fast alle gefärbt, die Ferrosalze (namentlich die wasserhaltigen) meist grünlich, die Ferrisalze gelb oder braun. Schwefelwasserstoff wirkt auf die Ferrosalze nicht ein; er reduziert die Ferrisalze unter Abscheidung von Schwefel. Ammoniumsulfid gibt mit beiden Klassen von Salzen einen schwarzen, in verdünnter Salzsäure löslichen Niederschlag. Kaliumferrocyanid erzeugt in Ferrosalzen elnen weissen, an der Luft schnell blau werdenden Niederschlag, in Ferrisalzen einen tiefblauen Niederschlag von Berlinerblau. Kaliumferricyanid fällt die Ferrosalze blau, die Ferrisalze nicht. Eisenverbindungen färben die Boraxperle in der Oxydationsflamme rot oder gelb, in der Reduktionsflamme blassgrün.

Nickel. $Ni^{IV} = 58{,}6$.

Vorkommen. Das Nickel kommt in der Natur fast stets mit Kobalt (zugleich mit Eisen) zusammen ziemlich spärlich vor, gediegen in kleinen Mengen in allem Meteoreisen, sonst nur vererzt. Die wichtigsten Erze des Nickels und Kobalts sind:

Speiskobalt, $CoAs_2$; für Co zum Teil Fe und auch Ni. Er kommt in regulären Krystallen, in traubigen oder nierenförmigen Gestalten und derben Massen mit körnigem Gefüge vor, ist zinnweiss, oft grau oder bunt angelaufen, Strich grauschwarz, meist nicht stark glänzend; H. 5,5; V.-G. 6,5.

Der Speiskobalt findet sich, begleitet von Silber-, Kupfer-, Nickel- und anderen Erzen, vorzüglich in Richelsdorf (Kurhessen). Schneeberg (Sachsen), Wittichen (Baden), Pressnitz (Böhmen). Er ist das wichtigste Kobalterz und dient ausser zur Gewinnung des Kobaltes und Nickels zur Berereitung des blauen Glases und der Smalte.

Glanzkobalt (Kobaltglanz), CoAsS, erscheint in regulären Krystallen und derben Massen. Er ist rötlich silberweiss, oft grau angelaufen, Strich grauschwarz, stark glänzend; H. 5,5; V.-G. 6,1. Der Glanzkobalt findet sich zu Siegen (Westfalen), Querbach (Schlesien) und Tunaberg (Schweden). Anwendung wie Speiskobalt.

Rotnickelkies (Kupfernickel, Nickelin) NiAs, erscheint selten in hexagonalen Krystallen, gewöhnlich in derben Massen und eingesprengt, ist lichtkupferrot, oft dunkelgrau angelaufen, Strich bräunlichschwarz; H. 5,5, spröde; V.-G. 7,5.

Der Rotnickelkies tritt mit den Kobalterzen an denselben Fundorten auf. Er ist das wichtigste Erz zur Gewinnung des Nickels.

Weissnickelkies (Chloanthit), $NiAs_2$, ist Speiskobalt, in welchem Co zum grossen Teil durch Ni vertreten ist.

Nickelarsenglanz, NiAsS, hellstahlgrau, dem Zinnweissen sich nähernd.

Garnierit, $(Ni,Mg)H_6Si_8O_{29}$, kommt reichlich in Neukaledonien vor.

Gewinnung und Eigenschaften. Um die Metalle Kobalt und Nickel aus ihren Erzen zu gewinnen, werden dieselben geröstet, gepulvert und alsdann mit saurem Calciumsulfat erhitzt. Die entstandenen löslichen Sulfate des Kobalts und Nickels werden mit Wasser ausgezogen und aus der Lösung die beiden Metalle durch Natriumkarbonat gefällt. Um die beiden Metalle von einander zu trennen, löst man den Niederschlag in Salzsäure und versetzt die Lösung mit Chlorkalk. Dieser verwandelt das Kobalt in unlösliches Kobalthydroxyd, welches man abfiltriert, glüht und mittels Kohle reduziert. Das in der Lösung zurückgebliebene Nickel lässt sich durch Kalkmilch ausfällen und daraus ebenfalls das Metall durch Reduktion mit Kohle leicht gewinnen. Die gefällten Oxyde werden dabei mit Holzkohle und Weizenmehl zu einem Teige gemischt und in Würfelform gepresst (Würfelnickel und Würfelkobalt).

Das Nickel ist weiss mit einem Stich ins Gelbliche, stark glänzend, hart und politurfähig, lässt sich leicht zu dünnen Platten auswalzen und zu Draht ausziehen, und ist schmiedbar und schweissbar. V.-G. 8,9. Es bleibt bei gewöhnlicher Temperatur selbst in feuchter Luft blank, löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nur langsam, leicht dagegen in verdünnter Salpetersäure. Das Nickel wird zur Herstellung einiger wichtiger Legierungen, sowie zum Überziehen (Vernickeln) von Eisen, Messing etc. benutzt.

Das Nickel wurde 1751 von Cronstedt entdeckt, aber erst Bergmann untersuchte es 1775 näher.

Verbindungen.

Bei Nickel und Kobalt sind die Oxydulverbindungen weit beständiger wie die Oxydverbindungen und nähern sich dadurch diese Metalle noch mehr als das Eisen den Metallen der Magnesiumgruppe. Die Nickelsalze sind meist grün.

Nickeloxydul, NiO, und **Nickelhydroxydul**, $Ni(OH)_2$. Das Nickeloxydul wird beim Glühen des Hydroxyduls oder Karbonats unter Abschluss der Luft als grünlich-graues Pulver erhalten. Das Nickelhydroxydul wird durch Fällung eines Nickelsalzes mit Alkalien dargestellt und bildet ein apfelgrünes Pulver.

Nickeloxyd, Ni_2O_3, und **Nickelhydroxyd**, $Ni_2(OH)_6$, entsteht bei gelindem Glühen des Nickelnitrats und bildet ein schwarzes Pulver, welches leicht einen Teil seines Sauerstoffes abgibt. Das Nickelhydroxyd bildet sich, wenn man zu im Wasser suspendiertem Nickelhydroxydul Chlorgas leitet. Es ist braunschwarz und bildet mit Säuren keine Salze, verhält sich mithin ganz wie ein Perhydroxyd.

Nickelchlorür, $NiCl_2 \cdot 6$ aq., wird durch Auflösen des Nickels in Salzsäure und Abdampfen in grünen Krystallen erhalten, welche beim Erhitzen wasserfrei und goldgelb werden.

Nickelsulfat (schwefelsaures Nickeloxydul), $NiSO_4 \cdot 7$ aq., wird durch Auflösen des Karbonats oder des Nickels in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure erhalten. Es bildet grüne Krystalle und wird zum galvanischen Vernickeln benutzt.

Erkennung. Schwefelwasserstoff fällt die Nickelsalze nicht. Ammoniumsulfid fällt aus den Lösungen schwarzes Sulfid. Ammoniak erzeugt einen apfelgrünen Niederschlag von Nickelhydroxydul, doch ist die Fällung unvollständig und findet bei Säureüberschuss oder in Gegenwart eines Ammoniumsalzes gar nicht statt. Mit Borax geschmolzen, geben die Nickelverbindungen eine in der Hitze dunkelrote, nach dem Erkalten blassgrüne Perle.

Kobalt. Cobaltum. $Co^{IV} = 58,6$.

Vorkommen und Gewinnung siehe oben bei Nickel.

Eigenschaften. Das Kobalt ist weiss, mit einem Stich ins rötliche, hart und schwer schmelzbar. V.-G. 8,6. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter oxydiert es sich. Es löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure sehr langsam unter Entwicklung von Wasserstoff, rasch in Salpetersäure.

Das Kobalt wurde 1733 von Brandt dargestellt. Die Kobalterze und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt.

Verbindungen.

Kobaltoxydul, CoO, und **Kobalthydroxydul**, $Co(OH)_2$. Das Kobaltoxydul wird durch gelindes Glühen des Hydroxyduls oder Karbonats bei abgehaltener Luft als graugrünes Pulver erhalten. Es färbt Glasflüsse schön blau. Das Kobalthydroxydul entsteht bei der Zersetzung löslicher Kobaltsalze mit überschüssigem Natriumhydroxyd, wobei zunächst immer ein blaues basisches Salz auftritt, das beim Kochen in das rosenrote Hydroxydul übergeht.

Kobaltoxyd, Co_2O_3, und **Kobalthydroxyd**, $Co_2(OH)_6$. Das Kobaltoxyd entsteht bei gelindem Glühen des Kobaltnitrats und bildet ein braunschwarzes Pulver. Das Kobalthydroxyd bildet sich, wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes mit Chlorkalk versetzt. Es stellt eine braunschwarze Masse dar und ist die Basis der wenig beständigen Kobaltoxyd- oder Kobaltisalze.

Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4, wird beim schwachen Glühen des Kobalts oder seiner Oxyde an der Luft als schwarzes Pulver erhalten. Das aus den Kobalterzen durch Rösten gewonnene unreine Kobaltoxyduloxyd führt den Namen Zaffer. Es erteilt wie das Oxydul den Glasflüssen eine blaue Farbe und wird wie dieses in der Glas- und Porzellanmalerei angewendet.

Kobaltchlorür, $CoCl_2 \cdot 6$ aq., wird durch Auflösen des Kobalts oder seiner Oxyde in Salzsäure und Abdampfen in roten monoklinen Krystallen erhalten. Beim Erhitzen wird es wasserfrei und blau, zieht aber an der Luft Wasser an und färbt sich dabei wieder rot. Mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim Erwärmen blau, indem das Salz entwässert wird. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es das Wasser wieder auf und die blaue Färbung verschwindet, welcher Eigenschaft wegen man eine verdünnte Lösung von Kobaltchlorür als sympathetische Tinte benutzt.

Kobaltsulfat (schwefelsaures Kobaltoxydul), $CoSO_4 \cdot 7$ aq., wird durch Auflösen von Kobalt in Schwefelsäure in braunroten monoklinen Prismen erhalten.

Kobaltnitrat (salpetersaures Kobaltoxydul), $Co(NO_3)_2 \cdot 6$ aq., wird durch Auflösen von Kobalt in verdünnter Salpetersäure und Abdampfen in karmoisinroten zerfliesslichen monoklinen Krystallen erhalten. Die Lösung dieses Salzes wird als Lötrohrreagens benutzt.

Kobaltsilikat macht einen Bestandteil der blauen Kobaltgläser aus. Die sogenannte Smalte, ein fabrikmässig bereitetes blaues Kali-Kobaltglas, wird erhalten, indem man das durch Rösten der Kobalterze erhaltene Kobaltoxyduloxyd (Zaffer) mit Quarzsand und Pottasche zusammenschmilzt. Das Glas wird, um es rissig und spröde zu machen, in kaltes Wasser gegossen und dann nach dem Erkalten gepocht und geschlämmt. Die Smalte wurde früher häufig als Farbe benutzt, ist aber jetzt durch das Ultramarin fast ganz verdrängt worden.

Erkennung. Schwefelwasserstoff fällt die Kobaltsalze nicht. Ammoniumsulfid fällt aus den Lösungen schwarzes Sulfid. Ammoniak erzeugt einen blauen Niederschlag von basischem Salz, welches sich in überschüssigem Ammoniak mit brauner Farbe löst. Vor dem Lötrohr mit Borax geschmolzen, geben die Kobaltverbindungen eine blaue Perle.

Mangan. $Mn^{IV} = 55$.

Vorkommen. Das Mangan findet sich nicht gediegen in der Natur, dagegen reichlich in Verbindung mit Sauerstoff, hauptsächlich als Braunstein. Ausser in den Manganerzen findet sich das Mangan als fast steter Begleiter des Eisens in kleinen Mengen in vielen Mineralien und auch in Pflanzen und Tieren. Seine wichtigsten Erze sind:

Pyrolusit oder **Braunstein** (Weichmanganerz), MnO_2, bildet selten deutliche rhombische Krystalle, meist derbe Massen von radialstengeligem, faserigem, körnigem oder dichtem Gefüge. Er hat eisenschwarze Farbe, schwarzen Strich, ist abfärbend, metallglänzend; H. 2,5; V.-G. 4,6.

Der Pyrolusit findet sich ziemlich häufig mit anderen Manganerzen auf Gängen und Lagern in Schmalkalden (Hessen), Johanngeorgenstadt (Sachsen), Ilmenau (Thüringen), Ilfeld (Hannover) und Elmerode in der Rheingegend. Er dient zur Darstellung von Sauerstoff, Chlor und Chlorkalk, zum Entfärben eisenhaltiger Gläser, aber auch zum Färben (amethystrot) des Glases.

Braunit, Mn_2O_3, braunschwarz, Strich etwas ins Bräunliche.

Manganit (Graubraunstein), $Mn_2O_4H_2$; kommt in rhombischen Säulen und in derben Massen vor, ist dunkelstahlgrau bis eisenschwarz, Strich braun; H. 3,5; V.-G. 4,3.

Vorkommen und Anwendung wie Pyrolusit.

Hausmannit, Mn_3O_4 oder $Mn(Mn_2)O_4$, eisenschwarz, Strich braun.

Darstellung und Eigenschaften. Man erhält das Mangan, indem man eines seiner Oxyde bei hoher Temperatur mit Kohle reduziert oder Manganfluorid mit Natrium erhitzt.

Das Mangan ist grauweiss mit rötlichem Schein, sehr hart und spröde, fast unschmelzbar. V.-G. = 8. Es oxydiert sich an der Luft sehr schnell, so dass es, wie die Metalle der Alkalien in Petroleum aufbewahrt werden muss. Von verdünnten Säuren wird es rasch aufgelöst. Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit wird Mangan als solches oder in Legierungen als Sauerstoff entziehender Zusatz bei der Metall-Raffinerie benutzt.

Scheele wies 1774 nach, dass der Braunstein ein eigentümliches Metall enthalte und noch in demselben Jahre gelang es Gahn, dasselbe zu isolieren.

Verbindungen.

a. Oxyde und Sulfide.

Es sind 6 Oxydationsstufen des Mangans bekannt: Manganoxydul, MnO, Manganoxyd, Mn_2O_3, Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, Manganperoxyd, MnO_2, Mangansäureanhydrid, MnO_3, Übermangansäureanhydrid, Mn_2O_7.

Manganoxydul, MnO, und **Manganhydroxydul**, $Mn(OH)_2$. Manganoxydul entsteht, indem man einen Strom trockenen Wasserstoffes über gelinde erhitztes Manganperoxyd leitet. Es bildet ein grünes Pulver, das an der Luft unter Verglimmen in braunes Oxyduloxyd übergeht. Manganhydroxydul oder Manganohydroxyd entsteht durch Fällung eines löslichen Mangansalzes mit Natriumhydroxyd als amorpher weisser Niederschlag, der jedoch an der Luft sehr schnell braun wird, indem er sich in das Hydroxyd MnO_4H_2 verwandelt.

Manganoxyd, Mn_2O_3, und **Manganhydroxyd**, $Mn_2(OH)_6$. Manganoxyd oder Manganioxyd findet sich als Braunit. Künstlich erhält man es durch gelindes Glühen des Hydroxydes als schwarzes Pulver. Manganhydroxyd oder Manganihydroxyd entsteht durch Fällen eines Manganisalzes mit Ammoniak, als braunschwarzes Pulver, das in Säuren löslich ist. Das zweite Anhydrid desselben, $Mn_2O_4H_2$, welches aus ihm durch Austreten von 2 Mol. Wasser hervorgeht, findet sich als Manganit.

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, kommt als Hausmannit vor. Es ist das einzige Oxyd des Mangans, welches in der Glühhitze beständig ist, und wird durch Glühen sowohl der niederen als auch der höheren Oxyde des Mangans als braunes Pulver erhalten.

Manganperoxyd, MnO_2 und **Manganperhydroxyd**, oder **manganige Säure**, MnO_3H_2. Das Manganperoxyd bildet als Braunstein das am häufigsten vorkommende Manganerz und Manganperhydroxyd entsteht bei der Zersetzung der Mangansäure und Übermangansäure (siehe unten). Es bildet manganigsaure Salze oder Manganite z. B. $CaMnO_3$.

Mangansäureanhydrid, MnO_3 und **Mangansäure**, H_2MnO_4, sind im freien Zustand nicht bekannt.

Kaliummanganat (mangansaures Kalium), K_2MnO_4, erhält man durch Zusammenschmelzen von 2 Tl. Braunstein, 2 Tl. Kaliumhydroxyd und 1 Tl. Kaliumchlorat

$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

als schwarzgrüne Masse, welche mit Wasser eine tiefgrüne Lösung gibt. Beim Verdampfen derselben unter dem Rezipienten der Luftpumpe bilden sich dunkelgrüne, rhombische Krystalle Die grüne Auflösung des Kaliummanganats zersetzt sich schon beim Verdünnen mit Wasser in Manganperhydroxyd und Kaliumpermanganat:

$$3K_2MnO_4 + 3H_2O = MnO_3H_2 + 2KMnO_4 + 4KOH.$$

Die Zersetzung des Kaliummanganats, welche schon Wasser bewirkt, erfolgt rascher bei Zusatz von Säuren. Setzt man eine Kaliummanganatlösung der Luft aus, so bringt das in derselben enthaltene Kohlensäureanhydrid die soeben besprochene Reaktion hervor, und da das Kaliummanganat grün und das Kaliumpermanganat rot ist, so geht die Lösung aus Grün durch Blau und Violett in Rot über, wobei sich gleichzeitig braune Flocken von Manganperhydroxyd absetzen. Aus diesem Grunde nannte man das Kaliummanganat früher mineralisches Chamäleon, während man gegenwärtig vielmehr die Lösung des Kaliumpermanganates mit diesem Namen bezeichnet.

Übermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 und **Übermangansäure**, $HMnO_4$, Übermangansäureanhydrid entsteht, wenn man Kaliumpermanganat in kleinen Mengen in ein erkaltetes Gemisch von 11 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Wasser einträgt und die grüne Lösung vorsichtig auf 60° erhitzt. Hierbei verflüchtigt sich das Übermangansäureanhydrid in violetten Dämpfen von eigentümlichem Geruche, welche sich zu einer dicken, grünlich schwarzen, metallisch glänzenden Flüssigkeit verdichten. Übermangansäure in wässeriger Lösung erhält man, indem man das Anhydrid in Wasser löst oder Bariumpermanganat mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei sich Bariumsulfat abscheidet, während die Übermangansäure im Wasser gelöst bleibt.

Kaliumpermanganat, (übermangansaures Kalium), $KMnO_4$, entsteht, wenn man durch die grüne Lösung des Kaliummanganats Kohlensäureanhydrid leitet, bis die Lösung rot geworden ist. Beim Abdampfen der Lösung bilden sich fast schwarze rhombische Krystalle, welche sich sehr leicht in Wasser mit intensiver, violettroter Farbe lösen. Es gibt einen Teil seines Sauerstoffes sehr leicht ab und ist daher ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, weshalb es zu massanalystischen Bestimmungen, sowie als Desinfektionsmittel (in sehr verdünnter Lösung als Mundwasser) und in der Medizin Anwendung findet.

Mangansulfür oder **Manganosulfid**, MnS findet sich als Manganglanz und wird durch Glühen von Manganperoxyd und Schwefel als grünes Pulver erhalten. Ammoniumsulfid fällt aus Mangansalzen einen fleischroten Körper, welcher Manganhydrosulfür ist und sich rasch an der Luft oxydiert.

b. Mangansalze.

Von den Salzen des Mangans sind die Manganisalze wenig beständig und, die Doppelsalze ausgenommen, nicht krystallisierbar.

Manganchlorür oder **Manganochlorid**, $MnCl_2 \cdot 4$ aq., wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure erhalten. Beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich in schön rosenroten Krystallen aus, welche zerfliesslich sind und sich in Wasser und Alkohol lösen. Es wird in der Kattundruckerei und Färberei angewendet.

Mangansulfat oder **Manganosulfat** (schwefelsaures Manganoxydul), $MnSO_4 \cdot 7$ aq., wird durch Erhitzen von Manganperoxyd und Schwefelsäure gewonnen und krystallisiert in schwach rosenroten Krystallen.

Mangankarbonat oder **Manganokarbonat** (kohlensaures Manganoxydul), $MnCO_3$, findet sich als Manganspat und wird durch Fällen eines löslichen Mangansalzes durch Natriumkarbonat als weisser Niederschlag erhalten. Das gefällte Karbonat wird an der Luft braun, indem es sich teilweise zu Manganhydroxyd oxydiert.

Erkennung. Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen der Mangansalze nicht, Ammoniumsulfid dagegen gibt einen fleischfarbenen, an der Luft braun werdenden, in verdünnter Salzsäure löslichen Niederschlag. Alkalihydroxyde und Ammoniak geben einen weissen an der Luft

schnell dunkelnden Niederschlag. Die durch Ammoniak bewirkte Fällung ist, wie bei den Magnesiumsalzen, unvollständig. Erhitzt man Manganverbindungen mit Natriumkarbonat und Salpeter auf einem Platinblech, so geben sie eine grüne Masse von Natriummanganat. Die Boraxperle wird von den Manganverbindungen violett gefärbt.

Chrom. Cr^{IV} = 52 (52,45).

Vorkommen. Das Chrom findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern nur im oxydierten Zustande, hauptsächlich als Chromeisenerz, $FeCr_2O_4$, ferner in geringen Mengen als grün- oder rotfärbende Substanz in vielen Mineralien, wie Smaragd, Serpentin, Rubin, Spinell etc.

Chromeisenerz, (Chromit), $Fe(Cr_2)O_4$; Fe teilweise durch Mg, (Cr_2) durch (Al_2) vertreten. Es kommt selten in regulären Krystallen, meistens derb vor, ist bräunlichschwarz, im Striche braun, metallglänzend bis fettglänzend; H. 5,5; V.-G. 4,5.

Das Chromeisenerz findet sich in Waldheim (Sachsen). Kraubat (Steiermark), Silberberg (Schlesien), in Norwegen und am Ural. Es dient zur Darstellung der Chromverbindungen.

Darstellung und Eigenschaften. Das Chrom wird durch Reduktion des Chromoxydes mittels Kohle oder durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium erhalten.

Es ist stahlgrau, sehr hart, spröde und sehr schwer schmelzbar. V.-G. = 6,8. Es wird von Salzsäure leicht aufgelöst, von Schwefelsäure wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen. Für sich findet das Chrom keine Anwendung, dagegen wird es jetzt vielfach als Chrom-Eisenlegierung (Ferrochrom) dem Eisen zugesetzt zur Erzeugung kohlenstoffarmer, aber sehr dichter und fester Stahlsorten. Die Verbindungen des Chroms zeichnen sich alle durch schöne Färbung aus, und viele derselben finden deshalb als Farbmaterialien Anwendung; daher sein Name (von chroma, die Farbe).

Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Verbindungen.

Das Chrom vermag, wie das Mangan, sowohl Basen als Säuren zu bilden. In denjenigen Verbindungen, in welchen es basisch auftritt, entspricht es dem Eisen, als säurebildendes Element geht es Verbindungen ein, welche denen des Schwefels ähneln.

a) Oxyde.

Es sind vier Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff bekannt, nämlich: Chromoxydul, $Cr\,O$, Chromoxyd, $Cr_2\,O_3$, Chromoxyduloxyd, $Cr_3\,O_4$, Chromsäureanhydrid, $Cr\,O_3$.

Chromoxydul, $Cr\,O$, ist im freien Zustande nicht bekannt. **Chromhydroxydul**, $Cr\,(O\,H)_2$, entsteht beim Vermischen der blauen Lösung des Chromchlorürs mit Alkalien als brauner Niederschlag, welcher ungemein rasch Sauerstoff aus der Luft anzieht.

Chromoxyd, $Cr_2\,O_3$, und **Chromhydroxyd**, $Cr_2\,(OH)_6$. Chromoxyd erhält man durch Erhitzen von Chromhydroxyd oder durch Glühen des Merkurochromats. In letzterem Falle entweicht Quecksilber und ein Teil des im Salz enthaltenen Sauerstoffes, während Chromoxyd übrig bleibt:

$$2\,Hg_2\,Cr\,O_4 = 4\,Hg + 5\,O + Cr_2\,O_3$$

Das Chromoxyd ist ein grünes, unschmelzbares, feuerbeständiges Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und löst sich geglüht auch in Säuren nicht. Es findet zur Darstellung grüner Gläser und in der Glas- und Porzellanmalerei als feuerbeständige grüne Farbe Anwendung. Chromhydroxyd entsteht, wenn erwärmte Lösungen von Chromisalzen mit Ammoniak in sehr geringem Überschusse versetzt und noch einige Zeit erwärmt werden. Es bildet einen graugrünen Niederschlag, welcher sich leicht in Säuren und auch in Kalium- und Natriumlauge löst; es ist nur eine schwache Salzbase und verhält sich gegen starke Basen gewissermassen als Säure.

Chromsäureanhydrid, $Cr\,O_3$, und **Chromsäure**, $H_2\,Cr\,O_4$. Chromsäureanhydrid stellt man dar, indem man eine kochend gesättigte Lösung von Kaliumdichromat nach dem Erkalten mit ihrem anderthalbfachen Volum Schwefelsäure versetzt:

$$K_2\,Cr_2\,O_7 + 2\,H_2\,S\,O_4 = 2\,K\,H\,S\,O_4 + 2\,Cr\,O_3 + H_2O.$$

Die erkaltete Flüssigkeit wird von den ausgeschiedenen roten Krystallnadeln abgegossen und diese auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen gelassen, worauf man sie zuletzt auf unglasiertes Porzellan legt, worin sämtliche Mutterlauge aufgesogen wird. Das Chromsäureanhydrid ist an der Luft sehr zerfliesslich, zerfällt beim Erhitzen leicht in Sauerstoff und Chromoxyd und ist infolge seiner grossen Unbeständigkeit ein

energisches Oxydationsmittel. Chromsäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt.

Kaliumdichromat (rotes chromsaures Kalium), $K_2 Cr_2 O_7$. Dieses Salz leitet sich von einer in freiem Zussande nicht existierenden Anhydrosäure, $H_2 Cr_2 O_7$, ab. Es wird im grossen aus dem Chromeisenerz dargestellt. Das fein gepulverte Mineral wird mit Pottasche und Ätzkalk unter Luftzutritt stark geglüht, wobei sich Eisenoxyd, Kalium- und Calciumchromat bildet, welch' letztere der Masse durch Auslaugen entzogen werden. Der Lösung fügt man dann Schwefelsäure hinzu, wodurch nicht nur das Calcium als Calciumsulfat gefällt, sondern auch das leicht lösliche und daher schwierig zu reinigende normale Kaliumchromat in das schwerer lösliche Kaliumdichromat übergeführt wird. Es bildet grosse gelbrote trikline Krystalle, die beim Erhitzen unzersetzt schmelzen und erst in der Weissglut unter Abscheidung von Sauerstoff und Chromoxyd in normales Kaliumchromat übergehen. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem ziemlich schwer ($^{10}/_{100}$) löslich. Mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in Kaliumchromisulfat, Wasser und Sauerstoff:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 4H_2O + 3O + K_2Cr_2(SO_4)_4.$$

Das Kaliumdichromat dient als Oxydationsmittel, ferner in der Färberei, zur Darstellung mehrerer Malerfarben und fast aller anderen Chrompräparate.

Kaliumchromat (gelbes chromsaures Kalium), K_2CrO_4. Um dieses Salz darzustellen, setzt man zu einer Auflösung von Kaliumdichromat so lange Kaliumkarbonat, bis sie eine hellgelbe Farbe und eine basische Reaktion angenommen hat, und verdunstet zum Krystallisieren. Es bildet zitronengelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Bariumchromat (chromsaures Barium), $BaCrO_4$, erhält man durch Vermischen der Lösung von Kaliumchromat und Bariumchlorid als ein blassgelbes Pulver. Es wird als Anstrichfarbe benutzt.

Bleichromat (chromsaures Blei), $PbCrO_4$, findet sich als Rotbleierz. Künstlich stellt man es durch Zersetzung von Bleisalzen mit Kaliumchromat oder Kaliumdichromat dar. Es bildet ein schön zitronengelbes Pulver, welches unter dem Namen Chromgelb als Malerfarbe Anwendung findet. Wird es mit verdünnter Kaliumlauge erwärmt, so geht es in ein basisches Salz über, welches ein schön rotes Pulver bildet und unter dem Namen Chromrot ebenfalls als Farbmaterial dient.

b) Chromsalze.

Die Chromosalze sind äusserst unbeständig und gehen sehr leicht in Chromisalze über, weshalb wir nur einige der letzteren anführen.

Chromchlorid oder **Chromichlorid**, Cr_2Cl_6, wird dargestellt, indem man ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle in einer Porzellanröhre glüht, während Chlorgas darüber strömt. Das sich bildende Chromichlorid kondensiert sich in dem kälteren Teile der Röhre in Gestalt von schön violetten, glänzenden Schüppchen. Wasserhaltig erhält man es durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure. Das wasserfreie Chromchlorid ist in Wasser ganz unlöslich; enthält das Wasser aber nur eine Spur Chromchlorür, so löst es sich darin unter Wasseraufnahme. Die Lösung ist intensiv grün gefärbt und gibt beim vorsichtigen Abdampfen im luftleeren Raum grüne, wasserhaltige Krystalle von der Formel $Cr_2Cl_6 \cdot 12$ aq.

Chromisulfat (schwefelsaures Chromoxyd), $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15$ aq., wird durch Auflösen des Chromhydroxyds in Schwefelsäure in violetten, oktaedrischen Krystallen erhalten. Mit Kaliumsulfat vereinigt es sich zu

Kaliumchromisulfat oder **Chromalaun**, $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24$ aq. Man erhält ihn am besten durch Einwirkung reduzierender Substanzen, wie Alkohol, Schwefligsäureanhydrid u. s. w. auf eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat. Man muss hierbei sorgfältig die Erwärmung der Flüssigkeit vermeiden, da im entgegengesetzten Falle ein grünes, unkrystallisierbares Doppelsulfat an Stelle des violetten krystallisierbaren Doppelsalzes entstehen würde. Übrigens geht das grüne Sulfat, längere Zeit sich selbst überlassen, in den violetten krystallisierbaren Chromalaun über:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 + 23H_2O$$

Kaliumdichromat, Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid, Wasser,

$$= K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24 \text{ aq.}$$

Kaliumchromalaun.

Der Chromalaun krysallisiert in tief violetten bis schwarzrot gefärbten Oktaedern und ist in Wasser mit grünlich violetter Farbe löslich.

Erkennung. Schwefelwasserstoff wirkt auf die Chromsalze nicht ein. Ammoniumsulfid und Alkalihydroxyde geben mit Chromsalzen einen graulich-grünen, aus Chromhydroxyd bestehenden Niederschlag, der im Überschuss der Alkalihydroxyde löslich ist, beim Kochen aber wieder erscheint. Ammoniak fällt aus Chromsalzen ebenfalls Chromhydroxyd,

welches nach längerem Stehen mit einem grossen Überschuss von Ammoniak mit violetter Farbe sich löst.

Die Chromate lassen sich durch die gelbe und rote Fällung erkennen, welche sie in Blei- und Silbersalzlösungen erzeugen.

Alle Chromverbindungen geben beim Glühen mit einem Gemenge von Kaliumkarbonat und -Nitrat gelbes, lösliches Kaliumchromat. Sie färben beim Schmelzen die Glasflüsse grün, die Färbung bleibt in der inneren und äusseren Flamme dieselbe (Unterschied von Kupfer).

Molybdän, $Mo^{VI} = 96$, kommt in der Natur nur in geringer Menge vor, hauptsächlich als Molybdänglanz, MoS_2 und Gelbbleierz, $PbMoO_4$, Es wird durch Erhitzen von Molydänsäureanhydrid in Wasserstoff als hartes, silberweisses und schwer schmelzbares Metall von dem V.-G. 8,6 erhalten.

Wolfram, $W^{VI} = 183{,}6$, findet sich in der Natur ziemlich sparsam als Wolframit, (Fe, Mn) WO_4, Scheelit, $CaWO_4$, und Scheelbleierz, $PbWO_4$. Es wird durch Glühen von Wolframsäureanhydrid in einem Strome von Wasserstoffgas als eisengraues Pulver von dem V.-G. 19,1 erhalten. Es ist kaum schmelzbar.

Uran, $U^{VI} = 239$, gehört zu den seltenen Elementen und kommt hauptsächlich als Oxydul-Oxyd (Uranpecherz), U_3O_8, vor. Es wird durch Erhitzen des Urantetrachlorids mit Natrium als weisses, hartes, etwas hämmerbares Metall von dem V.-G. 18,7 erhalten.

§ 31. Schwermetalle der Magnesium- und Aluminiumgruppe.

Zink. $Zn'' = 65$.

Vorkommen. Das Zink kommt gediegen in der Natur nicht vor, aber ziemlich reichlich als Zinkblende, ZnS und und Zinkspat oder Galmei, $ZnCO_3$.

Zinkblende, ZnS; meist ein Teil Zn durch Fe, oft auch durch etwas Cd, Ga, In und Tl vertreten. Sie erscheint in regulären Krystallen, derb und eingesprengt mit körnigem, feinfaserigem bis dichtem Gefüge, ist meist zimmt- oder nelkenbraun mit einem Stich ins Gelbe, Grüne und Rote, aber häufig auch ganz braun oder schwarz, lebhaft diamantglänzend; durchscheinend bis undurchsichtig; H. 3,5; spröde; V.-G. 4.

Die Zinkblende findet sich sehr häufig bei Bodenmais (Bayern), Wolfach (Baden), Andreasberg am Harz, Freiberg (Sachsen), Przibram (Böhmen). Sie dient zur Gewinnung von Zink, Zinkvitriol und auch von Cadmium, Gallium und Indium.

Zinkspat (Galmei), $ZnCO_3$: meist ein kleiner Teil Zn durch Fe, Mn, Ca oder Mg vertreten. Er kommt selten in deutlichen hexagonalen Krystallen, sondern meist in nieren-

förmigen, stalaktitischen und derben Massen vor, ist weiss oder lichtgrau, gelb, braun oder grün gefärbt, glas- bis perlmutterglänzend; H. 5; V.-G. 4,5.

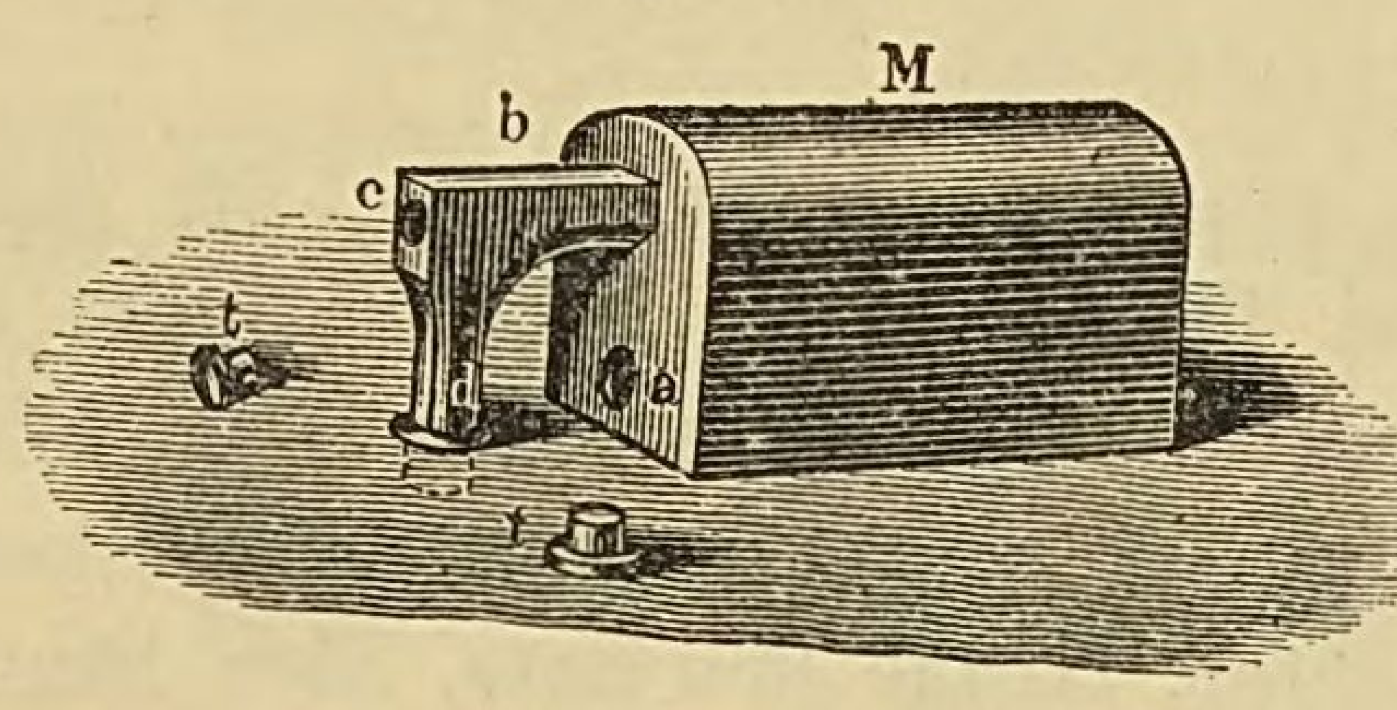
Der Zinkspat kommt ziemlich häufig bei Aachen in der Rheingegend, Bleiberg in Kärnten, Wiesloch (Baden), Tarnowitz und Beuthen (Schlesien) vor. Er ist das wichtigste Erz zur Gewinnung des Zinks.

Gewinnung. Das meiste Zink wird aus Galmei gewonnen. Man glüht denselben zuerst, wodurch er Kohlensäureanhydrid verliert und in Zinkoxyd verwandelt wird, worauf man ihn, mit Kohle vermischt, in thönernen Muffeln Figur 40 u. 41 (schlesisches Verfahren) oder Röhren (belgisches Verfahren) zum Weissglühen erhitzt. Die Kohle reduziert das Zinkoxyd, das Metall verflüchtigt sich und wird in passend eingerichteten Vorlagen kondensiert.

Um das Zink aus der Blende zu gewinnen, wird dieselbe geröstet. Hierbei geht ein grosser Teil des Schwefels als Schwefligsäureanhydrid weg, während ein Gemenge von Zinkoxyd und Zinksulfat zurückbleibt, welches alsdann wie der geglühte Galmei mit Kohle reduziert wird.

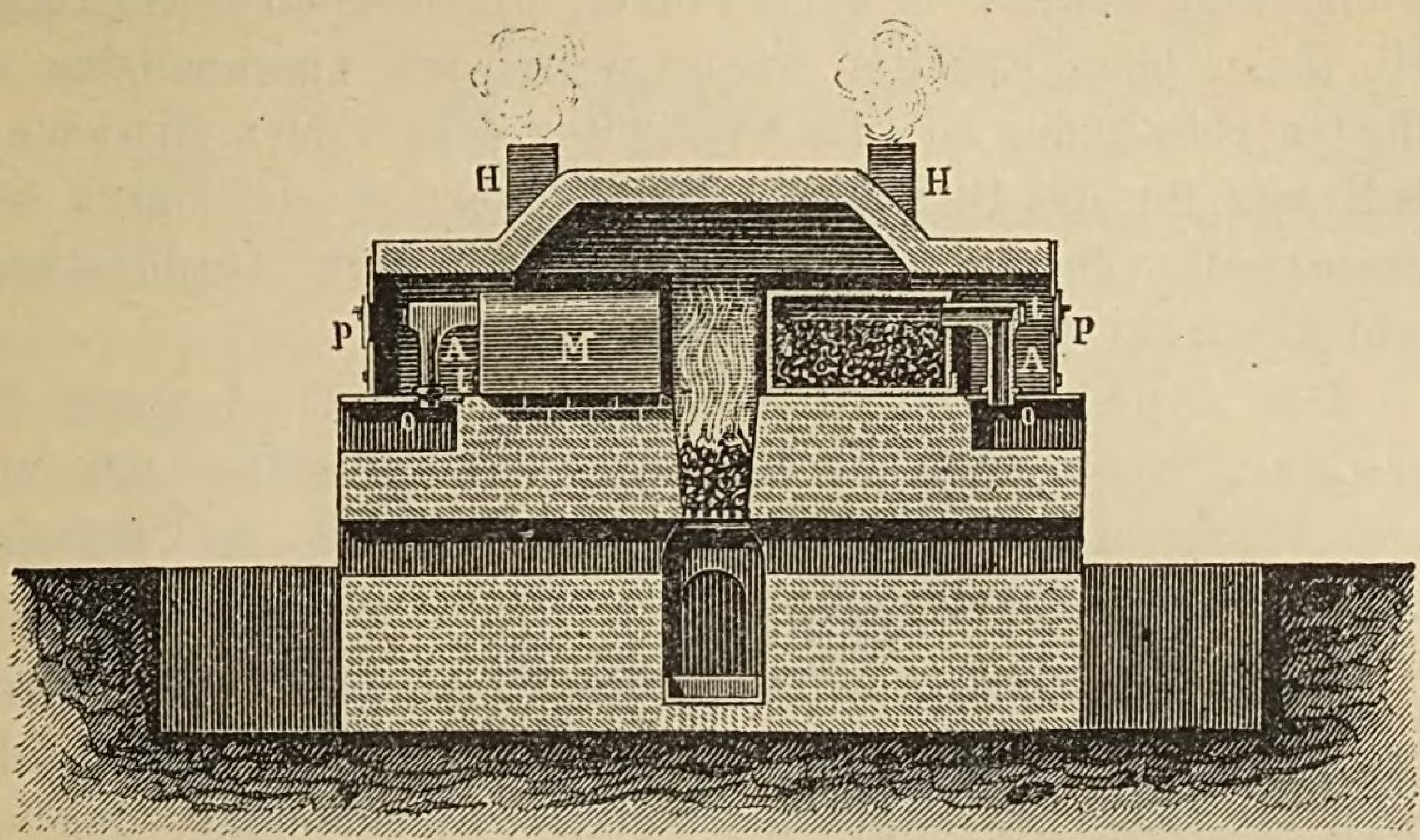
Die Muffeln haben die Form Fig. 40. a dient zum Eintragen der Beschickung und zur Entfernung der Rückstände, c zum Einführen eines Eisenstabes, um zu verhüten, dass die Mündung durch Zink verstopft wird; das destillierende Zink fliesst durch die Öffnung aus und tropft in ein untergesetztes Gefäss, Fig. 41 o. Dieses Tropfzink wird wieder geschmolzen und in Formen zu Platten gegossen.

Figur 40.



Eigenschaften. Das Zink ist bläulich weiss, stark metallglänzend und hat ein grossblättrig-krystallinisches Gefüge. V.-G. = 7,1. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, aber zwischen 100 bis 150° wird es geschmeidig und lässt sich hämmern und walzen, über 200° wird es wieder spröde. Es schmilzt bei 400° und siedet bei etwa 1000°. Bei Luftzutritt über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt es mit heller, bläulich weisser Flamme zu Zinkoxyd. In trockener Luft behält Zink seinen Glanz längere Zeit, in feuchter Luft läuft es an und bedeckt sich mit einer dünnen grauen Schicht von Zinkoxyd und Zinkkarbonat, welche das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt.

Figur 41.



Reines Wasser, welches auch kein Kohlensäureanhydrid enthält, greift das Zink nicht an, dagegen löst es sich leicht in verdünnten Säuren. Auch in heisser Kalium- und Natriumlauge löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung alkalischer Zinkverbindungen (Zinkate) auf.

Das Zink dient zum Guss verschiedener Gegenstände, sowie zur Herstellung mehrerer wichtigen Legierungen, zum Überziehen des Eisens (galvanisiertes Eisen), als Blech zur Dachdeckung und zur Herstellung der verschiedenartigsten Ge-Gefässe. Man darf aber letztere niemals zum Aufbewahren von Nahrungsmitteln benutzen, weil das Zink an der Luft und in Berührung mit selbst schwachen Säuren sich leicht oxydiert und giftige Salze liefert.

Der Galmei war schon im Altertum, als zur Bereitung des Messings dienend, bekannt. Das erste metallische Zink scheint aus dem Orient nach Europa gekommen zu sein. In Europa wird es erst seit dem 18. Jahrhundert dargestellt.

Verbindungen. Die löslichen Zinkverbindungen wirken brechenerregend und sind in grösserer Dosis wirkliche Gifte. Gegenmittel: Magnesia.

Zinkoxyd, ZnO, und **Zinkhydroxyd**, $Zn(OH)_2$. Das Zinkoxyd wird im grossen durch direkte Verbrennung des Metalls dargestellt, indem man dasselbe in feuerfesten irdenen Retorten erhitzt, bis es Dämpfe ausstösst, die man entzündet. Man kann

das Zinkoxyd auch durch Glühen des Zinkkarbonats darstellen. Es bildet ein weisses, lockeres Pulver, welches sich beim Erhitzen gelb färbt, beim Erkalten wieder weiss wird, unschmelzbar und sehr feuerbeständig ist. Es wird unter dem Namen Zinkweiss als Ersatz für das Bleiweiss benutzt, wozu es sich durch seine Eigenschaft, durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht geschwärzt zu werden, empfiehlt.

Das Zinkhydroxyd entsteht als weisser, lockerer Niederschlag, wenn man die Lösung eines Zinksalzes mit nicht überschüssigem Kaliumhydroxyd versetzt. Es ist im Überschuss des Fällungsmittels löslich.

Zinksulfid, ZnS, kommt in der Natur als Zinkblende vor; künstlich erhält man es durch Fällen eines Zinksalzes durch ein lösliches Sulfid als weissen Niederschlag, der beim Trocknen gelblich wird.

Zinkchlorid oder **Chlorzink**, $ZnCl_2$, erhält man durch Lösen von Zink in Salzsäure und Abdampfen. Es ist graulich, höchst zerfliesslich und löst sich sehr leicht in Wasser auf. Es dient in der Färberei und als fäulniswidriges Mittel zur Konservierung von Hölzern (Eisenbahnschwellen) und anatomischen Präparaten.

Zinksulfat (schwefelsaures Zink), $ZnSO_4 \cdot 7$ aq., auch Zinkvitriol oder weisser Vitriol genannt, wird im grossen durch Rösten von Zinkblende und Auslaugen mit Wasser dargestellt. Reiner erhält man es durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure. Das Salz krystallisiert in durchsichtigen, rhombischen Prismen, welche sich leicht in Wasser lösen ($^{160}/_{100}$) und an der Luft etwas verwittern. Das Zinksulfat dient zur Firnisbereitung, um das Öl trocknend zu machen, in der Kattundruckerei, in der Medizin und zur Konservierung von Holz.

Zinkkarbonat (kohlensaures Zink), $ZnCO_3$, findet sich als Zinkspat oder Galmei. Wird ein lösliches Zinksalz mit Alkalikarbonat gefällt, so ist der Niederschlag ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung je nach der Konzentration und Temperatur wechselt. Es löst sich im Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält, ziemlich reichlich auf.

Erkennung. Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen der Zinksalze nicht, Ammoniumsulfid dagegen gibt einen weissen Niederschlag von Zinksulfid. Durch Alkalihydroxyde und Ammoniak wer-

den sie als weisses, im Überschuss lösliches Zinkhydroxyd gefällt. Vor dem Lötrohre auf Kohle mit Soda erhitzt, geben die Zinkverbindungen einen gelben, beim Erkalten weiss werdenden Beschlag.

Kadmium. Cadmium. Cd'' = 111,7.

Das Kadmium findet sich ziemlich spärlich in der Natur, fast ausnahmslos als Begleiter des Zinks, namentlich im Galmei. Da es flüchtiger ist als Zink, so sind bei der Destillation kadmiumhaltiger Zinkerze die ersten Mengen des überdestillierenden Zinks kadmiumhaltig. Wenn man solches Zink in Schwefelsäure löst und sodann überschüssiges Zink hinzufügt, so wird das Kadmium als metallisches Pulver gefällt, das man durch Umschmelzen und nochmalige Destillation reinigt.

Das Kadmium ist zinnweiss, sehr geschmeidig und weich. V.-G. = 8,6. Es ist leichter schmelzbar (bei 315°) und flüchtiger als Zink, behält seinen Glanz selbst in feuchter Luft lange, entzündet sich aber beim Erhitzen an der Luft und verbrennt zu braunem Oxyd. In Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich langsam, rasch und leicht in Salpetersäure. Es wird nur zur Herstellung leichtflüssiger Legierungen benutzt.

Das Kadmium wurde 1818 fast gleichzeitig von Stromeier und Hermann entdeckt.

Verbindungen.

Kadmiumoxyd, CdO, und **Kadmiumhydroxyd**, $Cd(OH)_2$. Das Kadmiumoxyd bildet sich genau unter denselben Verhältnissen wie Zinkoxyd. Es ist ein braunrotes unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver. Kalium- oder Natriumhydroxyd geben in Lösungen der Kadmiumsalze einen weissen Niederschlag von Kadmiumhydroxyd, welches in seinen Eigenschaften mit jenen des Zinkhydroxydes übereinstimmt, sich aber im Überschuss des Fällungsmittels nicht auflöst.

Kadmiumsulfid, CdS, findet sich als Greenockit. Künstlich erhält man es durch Fällen einer Kadmiumsalzlösung durch Schwefelwasserstoff. Es bildet ein schön orangefarbenes Pulver, welches als Malerfarbe Anwendung findet.

Kadmiumsulfat, (schwefelsaures Cadmium), $CdSO_4 \cdot 4aq.$, ensteht durch Auflösen von Kadmium in Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und krystallisiert in harten monoklinen Krystallen.

Erkennung. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der Kadmiumsalze einen gelben, in Ammoniumsulfid unlöslichen Niederschlag von Kadmiumsulfid. Vor dem Lötrohre auf Kohle mit Soda erhitzt geben die Kadmiumverbindungen einen braungelben Beschlag.

Gallium. Ga_{IV} = 70 und **Indium.** In^{IV} = 113,6 finden sich in kleiner Menge in einigen Zinkblenden. Das Gallium ist ein etwas bläulich weisses Metall, hat das V.-G. 5,6, schmilzt schon bei 30° und ist in Salzsäure sowie in Kaliumlauge leicht löslich. Das Indium ist silberweiss, hat das V.-G. 7,4, ist sehr weich und duktil, schmilzt bei 176° und ist schwerer flüchtig als Zink und Kadmium. An der Luft und selbst in kochendem Wasser behält es seinen Metallglanz. In Salzsäure löst es sich träge.

Thallium. Tl''' = 203,7. Das Thallium findet sich in sehr kleiner Menge in verschiedenen Mineralien, namentlich in vielen Schwefelkiesen und Zinkblenden und als Salz in der Nauheimer Sole. Bei der Verarbeitung der Schwefelkiese auf Schwefelsäure sammelt es sich im Flugstaube und im Schlamme der Bleikammern an und wird daraus auf einem umständlichen Wege gewonnen. Es ist weiss mit einem Stich ins Bläulichgraue, sehr weich, geschmeidig, hat das V.-G. 11,9, schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich bei der Rotglühhitze. Es vereinigt in sich die Eigenschaften zweier ganz verschiedener Metalle, des Blei's und des Kalium's. Es wird wie das Blei von Ammoniumsulfid gefällt und gibt gleichfalls schwer lösliches Chlorid und Sulfat. Aber es ist in diesen Verbindungen einwertig wie Kalium, dem es sich auch darin noch anschliesst, dass es an der Luft oxydiert, schnell seinen Metallglanz verlierend, der aber sofort wiederkehrt, wenn man es in Wasser bringt, welches das den weissen Überzug bildende Hydroxyd auflöst. Ebenso ist sein Karbonat löslich und sein Sulfat kann das Kaliumsulfat in den Alaunen ersetzen. Es liefert zwei Reihen von Verbindungen. In den Oxdulverbindungen ist es einwertig und in den Oxydverbindungen dreiwertig.

§ 32. Metalle der Stickstoffgruppe.

Arsen. As^V = 75 (74,9).

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur entweder gediegen oder mit Schwefel (Realgar, As_2S_2 und Auripigment As_2S_3), mit Metallen oder mit Schwefel und Metallen zugleich (Kobalt- und Nickelerze, Arsenkies, FeAsS) verbunden. Kleine Mengen von Arsen finden sich in vielen Mineralien, insbesondere den Eisenerzen, sowie in den Produkten, welche aus denselben erhalten werden.

Realgar, As_2S_2; findet sich nur selten in monoklinen Krystallen, gewöhnlich derb und als Anflug, ist morgenrot, im Striche orangegelb und fettglänzend; H. 2; V.-G. 3,5.

Das Realgar findet sich bei Wittichen (Baden), Markirch (Elsass), Joachimsthal (Böhmen), Felsöbanya und Kapnik (Ungarn). Es wird als Malerfarbe benutzt.

Auripigment (Operment), As_2S_3, findet sich ebenfalls nur selten krysallisiert in rhombischen Krystallen, gewöhnlich in

derben, krummschaligen Massen, ist zitronengelb mit gleichfarbigem Striche und fettglänzend; H. 2; V.-G. 3,5.

Vorkommen und Fundorte sind dieselben wie bei Realgar, auch wird es wie dieses als Malerfarbe gebraucht.

Gewinnung. Das Arsen wird auf Gifthütten durch Sublimation aus Arsenkies gewonnen, indem man denselben in thönernen Röhren erhitzt und das dabei entweichende Arsen in gewöhnlich aus Schwarzblech bestehenden Verlängerungen der Thonröhren sich verdichten lässt:

$$FeSAs = FeS + As.$$

Eigenschaften. Das Arsen ist ein stahlgrauer, sehr spröder, metallglänzender, in Rhomboedern krystallisierender Körper von dem V.-G. 5,7. In trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter dagegen oder im Wasser oxdiert es sich leicht zu Arsenigsäureanhydrid, welches, gemischt mit fein zerteiltem Arsen, dasselbe mit einem dunkelbleigrauen Überzuge bekleidet. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, und gibt Dämpfe von charakteristischem Knoblauchgeruche; das V.-G. des Arsendampfes = 150. Bei der Sublimation im Wasserstoffstrom setzt sich der erhitzten Stelle zunächst krystallinisches, weiterhin schwarzes, amorphes Arsen ab. Erhitzt man das Arsen an der Luft, so verbrennt es mit bläulich weisser Flamme unter massenhafter Entwicklung von weissem Rauch, der aus Arsenigsäureanhydrid besteht. Arsen ist in Wasser unlöslich; von Salzsäure wird es nur sehr wenig angegriffen, Schwefelsäure verwandelt es beim Erhitzen in arsenige Säure. Salpetersäure in Arsenig- und Arsensäure. Es wird hauptsächlich zur Schrotfabrikation verwendet (siehe Blei). Das Arsen ist nicht giftig, aber es wirkt infolge seiner Oxydation im tierischen Körper, also als arsenige Säure giftig; seine Verbindungen sind sehr giftig.

Die Schwefelverbindungen des Arsen waren schon in den ältesten Zeiten bekannt, das Element aber wurde 1694 von Schröder dargestellt.

Verbindungen.

Arsenwasserstoff, H_3As, wird dargestellt durch Übergiessen von Arsenzink mit Chlorwasserstoffsäure:

$$Zn_3As_2 + 6\,HCl = 3\,ZnCl_2 + 2\,H_3As.$$

Mit Wasserstoff gemischt erhält man es, wenn man zu einem Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure Arsenig- oder Arsensäure hinzufügt. Es ist ein farbloses, sehr unangenehm knoblauchartig riechendes und selbst

in sehr verdünntem Zustande höchst giftiges Gas. Es wird in der Hitze in Arsen und Wasserstoff zersetzt, leitet man es daher durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich vor der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von Arsen, ein sogenannter Arsenspiegel, ab. Es verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und einem dichten Rauch von Arsenigsäureanhydrid; ist dagegen nicht hinreichend Sauerstoff da, wie dies stets in der Mitte der Flamme der Fall ist, so entsteht Wasser und Arsen. Hieraus erklärt es sich, dass man braunschwarze, glänzende Flecken, Arsenflecken erhält, wenn man eine kalte Porzellanplatte einige Sekunden horinzontal mitten in die Flamme hält. Dieses Verhalten wird zur Entdeckung sehr kleiner Mengen Arsen angewandt (Marschsche Arsenprobe).

Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3, und **arsenige Säure**, H_3AsO_3. Arsenigsäureanhydrid, auch weisser Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl genannt, stellt man im grossen auf den Gifthütten dar, indem man Arsenkies oder andere arsenhaltige Erze in eigentümlichen Flammöfen röstet, die mit Kondensationsräumen in Verbindung stehen. Das entstandene Arsenigsäureanhydrid setzt sich in diesen Räumen als weisses Pulver ab, das durch Sublimation gereinigt wird. Frisch sublimiert, bildet es eine farblose, durchscheinende, oder selbst durchsichtige, amorphe glasartige Masse von muschligem Bruche. An der Luft geht dieselbe allmählich in eine undurchsichtige, krystallinische und porzellanartige Masse über. Der Geschmack ist schwach metallisch. In Wasser ist es schwer löslich, etwas leichter in Salzsäure. Es ist eines der stärksten Gifte. Man wendet es zur Darstellung von grünen Farben, z. B. von Schweinfurter Grün, in der Glasfabrikation als Oxydationsmittel, in der Kattundruckerei, sowie als Gift gegen schädliche Tiere an. Arsenige Säure, ist für sich nicht, sondern nur in wässeriger Lösung bekannt.

Arsensäureanhydrid, As_2O_5, und **Arsensäure**, H_3AsO_4. Arsensäureanhydrid erhält man beim schwachen Glühen von Arsensäure, als eine weisse amorphe Masse, die in Wasser nur allmählich löslich ist. Arsensäure erhält man durch Oxydation von arseniger Säure mittelst Salpetersäure und Verdampfen der Lösung bis zur Syrupkonsistenz in Krystallen von der Formel $2H_3AsO_4 + aq.$, welche beim Erhitzen auf 100^0 die trockene Säure H_3AsO_4 liefern. Dieselbe zerfliesst an feuchter Luft, wird leicht zu arseniger Säure reduziert und wirkt deshalb wie ein Oxydationsmittel. Sie ist wie die arsenige Säure ausser-

ordentlich giftig und wird, namentlich an Natrium gebunden, in der Zeugdruckerei und in der Teerfarbenbereitung angewendet.

Erhitzt man Arsensäure auf 180°, so geht sie unter Austritt von Wasser in Pyroarsensäure, $H_4As_2O_7$, und bei weiterem Erhitzen auf 200° in Metaarsensäure, $HAsO_3$, über.

Arsendisulfid, As_2S_2, findet sich als Realgar und **Arsentrisulfid**, As_2S_3, als Auripigment.

Arsenpentasulfid, As_2S_5, erhält man, wenn in eine Lösung von normalem Natriumarsenat Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet wird, wobei ein entsprechendes Sulfarsenat sich bildet, aus welchem auf Zusatz einer Säure das Pentasulfid als gelber Niederschlag herausfällt:

$2Na_3AsS_4$	+	$6HCl$	=	$6NaCl$	+	$3H_2S$	+	As_2S_5
Natriumsulfarsenat,		Chlorwasserstoffsäure,		Natriumchlorid,		Schwefelwasserstoff,		Arsenpentasulfid.

Alle drei Sulfide sind unlöslich in Wasser. löslich in Salpetersalzsäure, in alkalischen Sulfiden und Hydrosulfiden, mit welch' letzteren sie Sulfosalze bilden, welche den verschiedenen Oxysalzen des Phosphors und Arsens entsprechen.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$, wird durch Erhitzen von Arsenigsäureanhydrid mit Salzsäure als eine wasserhelle, giftige, stark rauchende, flüchtige Flüssigkeit erhalten, weshalb man häufig die arsenikverdächtige Substanz bei gerichtlichen Untersuchungen mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, wobei Arsentrichlorid überdestilliert und kondensiert werden kann.

Erkennung. Die angesäuerten Lösungen der arsenigen Säure und der Arsenite geben mit Schwefelwasserstoff sogleich, die Lösungen der Arsensäure und Arsenate erst nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag, der in Ammoniumsulfid löslich ist. Arsen und Arsenverbindungen, die das Arsen an Sauerstoff gebunden enthalten, verbreiten, mit Natriumkarbonat auf Kohle erhitzt, einen knoblauchartigen Geruch und geben einen in weiter Entfernung von der Probe sich ablagernden Beschlag von Arsenigsäureanhydrid. Häufig bedient man sich zur Ausmittelung des Arsens der Marschschen Arsenprobe (siehe S. 196).

Antimon. $Sb^V = 120$ (119,6).

Vorkommen. Das Antimon kommt in der Natur selten gediegen, am häufigsten als Sulfid (Antimonglanz, Sb_2S_3), teils für sich, teils mit anderen Metallsulfiden verbunden vor.

Antimonglanz (Grauspiessglanzerz), Sb_2S_3, findet sich in rhombischen, meist nadelförmigen Krystallen und in derben Massen mit stengeligem, körnigem und dichtem Gefüge. Er ist bleigrau, oft schwärzlich oder bunt angelaufen; H. 2; V.-G. 4,6;

v. d. L. sehr leicht schmelzbar, verflüchtigt sich und gibt auf Kohle einen weissen Beschlag.

Der Antimonglanz findet sich ziemlich häufig zu Goldkronach (Bayern), Wolfach (Baden), Braunsdorf (Sachsen), Kremnitz, Schemnitz, Felsöbanya (Ungarn). Er ist das wichtigste Antimonerz.

Gewinnung und Eigenschaften. Das Antimon wird gewonnen, indem man den Antimonglanz durch Ausschmelzen (Saigern) von seiner Gangart trennt und in die geschmolzene Masse Eisenabfälle einträgt, wodurch das Antimon frei und Eisensulfür gebildet wird:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 3FeS + 2Sb.$$

Auch durch Rösten des Grauspiessglanzes und Reduktion des Oxydes mit Kohle unter Zusatz von Natriumkarbonat wird Antimon dargestellt.

Das Antimon ist bläulich weiss, stark glänzend und so spröde, dass es leicht zu Pulver zerrieben werden kann. V.-G. 6,7. Es besitzt ein krystallinisch grossblättriges Gefüge schmilzt bei 425° und erstarrt beim Erkalten in rhomboedrischen Krystallen. Erst in der Weissglut verflüchtigt es sich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft unveränderlich, beim Erhitzen aber verbrennt es unter Entwicklung eines dichten, geruchlosen, weissen Rauches von Antimonoxyd. Salzsäure und Schwefelsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung auf Antimon. Salpetersäure oxydiert es zu Antimonoxyd, welches in Salpetersäure unlöslich ist. Das Antimon dient zu Darstellung mehrerer Legierungen, seine Verbindungen wirken in kleiner Menge brechenerregend, in grösserer giftig.

Einige Verbindungen des Antimons waren schon den Alten bekannt, das Antimon selbst wurde aber erst gegen Ende des 15. Jahrhunderts von Basilius Valentinus beschrieben.

Verbindungen.

Antimonwasserstoff, H_3Sb, ist im reinen Zustande noch nicht bekannt. Man erhält es, mit Wasserstoff gemischt, wenn man zu Zink und verdünnter Schwefelsäure Antimonoxyd bringt, als farbloses, geruchloses, in Wasser unlösliches Gas, welches mit blaugrüner Flamme brennt und dabei einen weissen Rauch von Antimonoxyd verbreitet. Beim Leiten durch eine Glasröhre und Erhitzen des Rohres zur Rotglut, zerfällt es in Wasserstoff und Antimon welches sich als glänzender Metallspiegel, Antimonspiegel, in der Röhre abscheidet. Hält man in die Flamme eine kalte Porzellanplatte, so erhält man sammtschwarze, nicht glänzende Flecken, Antimonflecken. Sie werden durch eine Lösung von Natriumhypochlorit nicht angegriffen, während die Arsenflecken dadurch sofort zum Verschwinden gebracht werden.

Antimonoxyd, Sb_2O_3, und **Antimonhydroxyd**, $Sb(OH)_3$. Antimonoxyd entsteht beim Verbrennen des Antimons an der Luft. Es bildet eine weisse, krystallinische Masse ist schmelzbar und in starker Hitze flüchtig. Beim Erhitzen wird es vorübergehend gelb. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Salzsäure und Weinsäure; letztere Lösung gibt beim Eindampfen Krystalle von Brechweinstein (Kaliumstibiumtartrat).

Das normale Antimonhydroxyd entsteht durch Zersetzung von Brechweinstein mit verdünnter Salpetersäure. Giesst man eine Lösung von Antimontrichlorid in salzsäurehaltigem Wasser in eine kalte Lösung von Natriumkarbonat, so erhält man einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung SbO_2H, welcher schon bei Siedhitze Wasser verliert und zu Oxyd wird, $2SbO_2H - H_2O = Sb_2O_3$. Das Antimonhydroxyd verbindet sich nicht nur mit den Säuren zu Antimonsalzen, sondern bildet auch mit Basen Verbindungen, die Antimonite, darin die Rolle einer schwachen Säure spielend. Doch ist es weit mehr basischer als saurer Natur.

Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5, und **Antimonsäure**, H_3SbO_4. Antimonsäureanhydrid erhält man durch gelindes Erhitzen der Metantimonsäure, $2HSbO_3 - H_2O = Sb_2O_5$. Es ist ein gelblich weisses Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren.

Antimonsäure erhält man durch Zersetzung des Pentachlorids mittelst Wasser und Trocknen des erhaltenen gelatinösen Niederschlags über Schwefelsäure. Lässt man auf Antimon Salpetersäure einwirken, die ein wenig Chlorwasserstoffsäure enthält, so bildet sich die Metantimonsäure; $HSbO_3$. Diese Säuren bilden wie die Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, weisse, in Wasser kaum oder gar nicht lösliche Pulver. Das saure pyroantimonsaure Kalium, $H_2K_2Sb_2O_7$ wird als Reagens auf Natrium in dessen Verbindungen benutzt; das entsprechende Natriumsalz ist schwer löslich in Wasser.

Beim Glühen von Antimonsäureanhydrid gibt dasselbe Sauerstoff ab und verwandelt sich in antimonsaures Antimon, Sb_2O_4 oder $Sb(SbO_4)'''$. Dasselbe bildet ein gelbweisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes unschmelzbares Pulver.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3, kommt in der Natur sls Grauspiessglanz oder Antimonglanz vor. Aus der Gebirgsart ausgeschmolzen, wird es in strahligen schwarzgrauen metallischglänzenden Massen als Antimonium crudum in den Handel gebracht. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine angesäuerte Lösung eines Antimonsalzes, so erhält man einen orangeroten Niederschlag von Antimonhydrosulfid, welches beim mässigen

Erhitzen in das Trisulfid übergeht, ohne dass es seine rote Farbe verliert. Das Antimontrisulfid löst sich in Salzsäure unter Bildung von Trichlorid, in Alkalisulfiden unter Bildung von Sulfosalzen (Sulfantimoniten) auf. Auch in Alkalihydroxyden und Alkalikarbonaten löst es sich beim Kochen auf; beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein Teil Antimontrisulfid, gemengt mit Antimonoxyd, als braunrotes Pulver wieder ab, welches Gemenge unter dem Namen Kermes früher als Medikament angewandt wurde.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5. Behandelt man Antimontrisulfid mit Schwefel und Natriumkarbonat (auf trocknem oder nassem Wege), so entsteht das sogenannte Schlippesche Salz, Na_3SbS_4, welches durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Antimonpentasulfid zersetzt wird:

$$2 Na_3SbS_4 + 6 HCl = 6 NaCl + 3 H_2S + Sb_2S_5.$$

Das Antimonpentasulfid ist ein orangegelbes, amorphes Pulver, welches sich in Salzsäure unter Bildung von Antimonchlorid, Schwefelwasserstoff und Schwefel, in den Hydroxyden und Sulfiden der Alkalimetalle unter Bildung von Sulfosalzen (Sulfantimonaten) auflöst. Es wird unter dem Namen Goldschwefel in der Medizin angewendet.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$, wird durch Auflösen von Antimontrisulfid in Salzsäure erhalten. Es ist ein weisser krystallinischer Körper von fettartiger Konsistenz, woher es auch den Namen Antimon- oder Spiessglanzbutter führt. Es kann unzersetzt überdestilliert werden. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und löst sich unverändert in Salzsäure und in wenig Wasser; durch eine grössere Menge Wasser wird es aber unter Abscheidung von Antimonoxychlorid, SbOCl, (Algarotpulver) zersetzt.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, stellt man dar, indem man überschüssiges Chlor auf Antimon oder Antimontrichlorid einwirken lässt. Es bildet eine gelbliche rauchende Flüssigkeit, welche, mit Wasser in Berührung, in Antimonsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Erkennung. Alle angesäuerten Lösungen von Antimonverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff einen orangeroten Niederschlag, der in Ammoniumsulfid löslich ist. Angesäuerte Antimonlösungen werden durch vieles Wasser zersetzt, indem weisse Niederschläge entstehen, die in Weinsäure löslich sind. Durch diese Reaktion unterscheidet sich das Antimon von Wismut. Antimonverbindungen mit Natriumkarbonat auf Kohle erhitzt, geben spröde Metallkörner und einen dichten weissen Beschlag ohne Knoblauchgeruch.

Wismut. Bismuthum. $Bi^V = 207,3$.

Vorkommen. Das Wismut findet sich fast nur gediegen im Quarz oder anderem Gestein eingeschlossen.

Gewinnung und Eigenschaften. Die Gewinnung des Wismuts ist sehr einfach und besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuts aus dem Gestein oder der Gangart.

Das Wismut ist weiss mit einem Stich ins Rötliche, stark, glänzend und sehr spröde. V.-G. = 9,8. Es krystallisiert in würfelähnlichen Rhomboedern, schmilzt leicht, schon bei 265° und siedet bei Weissglühhitze. Das Wismut hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert; zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit blauer Farbe zu Wismutoxyd. Von Salpetersäure wird es aufgelöst, von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen. Das Wismut befördert die Schmelzbarkeit der Metalle, mit denen es legiert ist, und dient deshalb zur Darstellung leicht schmelzbarer Legierungen.

Das Wismut ist seit dem 15. Jahrhundert als eigentümliches Metall bekannt.

Verbindungen.

Es sind drei Oxyde des Wismuts bekannt, nämlich: Wismutoxydul, Bi_2O_2, Wismutoxyd, Bi_2O_3, Wismutsäureanhydrid, Bi_2O_5. Wismutoxydul und Wismutsäureanhydrid sind wenig wichtig.

Wismutoxyd, Bi_2O_3, und **Wismuthydroxyd**, $Bi(OH)_3$. Wismutoxyd oder Wismuttrioxyd erhält man durch Glühen des Wismutnitrats als lichtgelbes Pulver, welches beim Erhitzen sich dunkler färbt. Es löst sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure.

Das normale Wismuthydroxyd ist bis jetzt nicht bekannt. Versetzt man eine schwache Lösung von Ammoniak oder Kaliumhydroxyd mit einer Lösung von Wismut in Salpetersäure, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen ein weisses, amorphes Pulver bildet und dann in seiner Zusammensetzung der Formel BiO_2H entspricht. Diese Verbindung ist das erste Anhydrid des Wismuthydroxyds und verhält sich wie eine schwache Basis und ebenfalls wie eine schwache Säure.

Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5aq.$, erhält man durch Auflösen von Wismut in Salpetersäure in grossen, triklinen Prismen. Durch Wasser wird das normale Salz in unlösliche basische Salze und Salpetersäure zersetzt. Verdünnt man eine Lösung von Wismutnitrat mit einer mässigen Menge kalten Wassers, so entsteht ein weisser, seidenglänzender Niederschlag, der ein basisches Salz von der Formel $Bi(HO)_2NO_3$ ist und unter dem Namen Magisterium Bismuthi als Heilmittel dient.

Erkennung. Die angesäuerten Lösungen der Wismutsalze werden durch überschüssiges Wasser zersetzt, indem weisse Niederschläge entstehen, die unlöslich in Weinsäure sind. Mit Schwefelwasserstoff geben sie einen schwarzen Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure und in Ammoniumsulfid unlöslich ist. Mit Soda vor dem Lötrohre auf Kohle erhitzt, geben die Wismutverbindungen ein sprödes Metallkorn und einen in der Hitze braunroten, in der Kälte gelb erscheinenden Beschlag.

Das **Vanadin**, $V^V = 51{,}1$, ist ein sehr seltenes Metall, das als Bleivanadinat (Vanadinbleierz) und in kleiner Menge in manchen Kupfer- und Eisenerzen sich vorfindet. Man erhält es durch Glühen von Vanadindichlorid in Wasserstoff als hellgraues Pulver, welches unter dem Mikroskop silberglänzend erscheint. V.-G. = 5,5.

Niob. $Nb^V = 94$ und **Tantal**, $Ta^V = 182$, finden sich stets zusammen, namentlich in dem Tantalit und Columbit, in welchen Mineralien ihre höchsten Oxyde — Niobsäureanhydrid, Nb_2O_5 und Tantalsäureanhydrid, Ta_2O_5 — enthalten sind. Die Metalle selbst kennt man nur in Gestalt von dunkeln, unzusammenhängenden, pulverförmigen Produkten. Das Niob hat das V.-G. 7,2 und das Tantal das V.-G. 10,4.

§ 33. Metalle der Kohlenstoffgruppe.

Zinn. Stannum. $Sn^{IV} = 118{,}8$.

Vorkommen. Das Zinn findet sich selten gediegen, in Verbindungen hauptsächlich als Zinnstein, SnO_2, spärlich als Zinnkies, SnS_2.

Zinnstein (Zinnerz), SnO_2, erscheint in quadratischen Krystallen, derben Massen mit körnigem Gefüge, in Geschieben und losen Körnern. Er ist gelblichbraun bis schwärzlichbraun oder grau, selten weiss, im Striche weiss, diamant- oder fettglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig; H. 6,5; V.-G. 6,7.

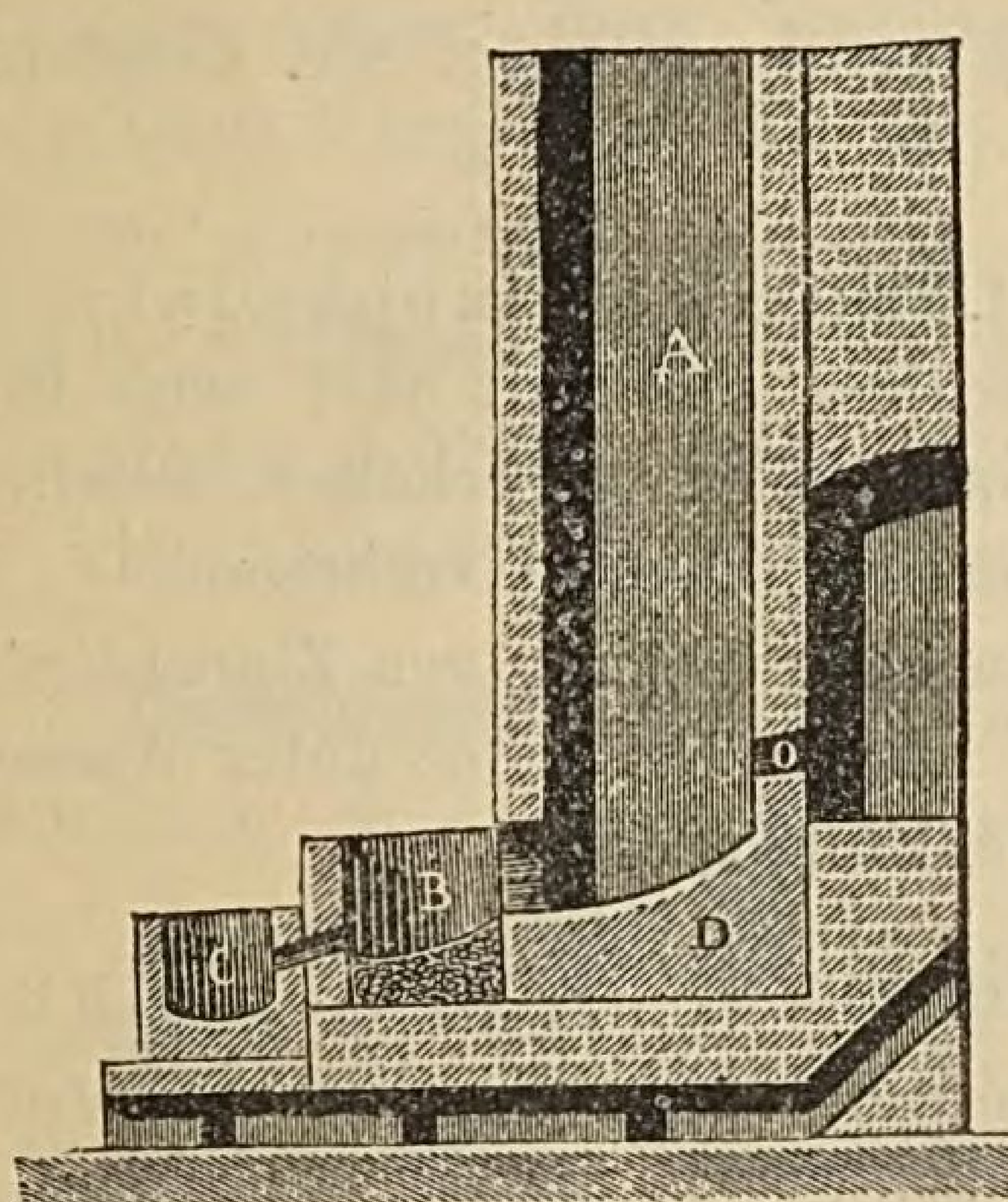
Der Zinnstein kommt in älteren Gesteinen und im aufgeschwemmten Lande vor zu Altenburg (Sachsen), Zinnwald (Böhmen), in Cornwall in England, auf der Halbinsel Malakka und den Inseln Sumatra und Banka. Es ist das einzige Zinnerz, aus welchem Zinn gewonnen wird.

Gewinnung. Reiner Zinnstein, welcher fast nur aus Zinnoxyd besteht, wird direkt im Gebläseschachtofen, Fig. 42, mit Kohle geschmolzen und gibt fast vollständig reines Zinn, welches als Malakka- und Banka-Zinn in den Handel kommt. Der gewöhnliche Zinnstein aber, welcher ausser Zinnoxyd andere Metalloxyde und auch Sulfide und Arsenide enthält, wird durch Pochen und Schlämmen von den leichteren Gesteinsteilen und durch Rösten von dem grössten Teile des Schwefels und Arsens

befreit und hierauf mit Kohle und einem Schlackenzuschlage in einem Gebläseschachtofen niedergeschmolzen.

In Figur 42 ist A der Schacht, dessen Sohlstein D muldenförmig ausgeschweift, mit einer Neigung nach vorn ist; über dem Sohlstein liegt die Form o für das Gebläse. Das Zinn und die Schlacken fliessen zunächst in den Vortiegel B und aus diesem in den Stichtiegel C.

Figur 42.



Eigenschaften. Das Zinn ist weiss mit einem schwachen Stich ins Bläuliche, stark glänzend, sehr weich und sehr hämmerbar; es lässt sich zu papierdünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen, die man Staniol nennt. Es hat das V.-G. 7,3, schmilzt bei 230°, verflüchtigt sich bei Weissglut, hält sich an der Luft und im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange unverändert, endlich aber überzieht es sich mit einem grauen Häutchen von Oxydul. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert es sich zu Zinnsäureanhydrid. Das Zinn löst sich in Salzsäure und in der Wärme auch in Schwefelsäure auf. Von Salpetersäure wird es lebhaft oxydiert und in ein weisses Pulver (Zinnsäure) verwandelt. Konzentrierte Lösungen der Alkalien lösen das Zinn unter Entwicklung von Wasserstoff zu Alkalistannat. Von verdünnten Säuren und Alkalilösungen wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, aber bei längerem Zutritt der Luft lösen auch sie etwas Zinn auf. Das Zinn findet wegen seiner Unveränderlichkeit ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Gefässen und zum Überziehen (Verzinnung) anderer, leicht oxydierbarer Metalle, besonders des Eisens und des Kupfers, und als Stanniol zum Einwickeln riechender Stoffe und zur Spiegelbelegung.

Die Zinngeschirre enthalten immer etwas Blei, weil sie dadurch härter werden und sich weniger leicht abnutzen. Der Bleigehalt darf jedoch $^1/_3$ des Gewichtes nicht überschreiten, ohne dass die Geschirre bei der Anwendung zu Koch- und Essgeräten der Gesundheit nachteilig werden.

Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen.

Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen. In der ersten Reihe, den Oxydul- oder Stannoverbindungen, vereinigt sich ein Atom Zinn mit zwei Atomen, in der zweiten Reihe, den Oxyd- oder Stanniverbindungen, mit vier Atomen eines einwertigen Elementes oder Radikals.

Alle löslichen Zinnverbindungen sind giftig; als Gegenmittel dient Magnesia.

Zinnoxydul, SnO, und **Zinnhydroxydul,** $Sn(OH)_2$. Zinnoxydul wird beim Erhitzen des Zinnhydroxyduls bei Abschluss der Luft oder beim Erwärmen mit etwas Kaliumlauge als schwarzbraunes Pulver erhalten, welches bei Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Zinnsäureanhydrid verbrennt.

Zinnhydroxydul entsteht beim Fällen einer Lösung von Zinnchlorür mit Alkalikarbonat als weisser Niederschlag. Es zerfällt selbst unter Wasser bei der Siedhitze des letzteren in Wasser und Zinnoxydul.

Zinnsäureanhydrid, SnO_2, und **Zinnsäure**, H_4SnO_4. Zinnsäureanhydrid oder Zinnoxyd kommt als Zinnstein vor. Künstlich erhält man es durch Glühen der Zinnsäure oder beim Verbrennen des Zinns an der Luft. Es ist weiss, färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen vorübergehend braun und ist unlöslich in den Säuren, löslich in wässerigen Alkalien. Es findet als Zusatz zu Email und als Poliermittel Anwendung.

Zinnsäure wird durch Fällen einer Auflösung von Zinnchlorid mittelst Ammoniak als eine weisse, gelatinöse Masse erhalten, welche sich, getrocknet und auf 100° erhitzt, in H_2SnO_3 verwandelt. Sie ist in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure unter Bildung von sehr unbeständigen Stannisalzen, in wässerigen Alkalien unter Bildung von gut krystallisierenden Stannaten löslich. Die Zinnsäure erhält man auch bei der Oxydation des Zinns durch Salpetersäure als ein weisses Pulver, welches sich aber in Säuren nicht auflöst. Die Zinnsäure hat wie das Aluminiumhydroxyd die Eigenschaft, mit gewissen organischen Farbstoffen schöngefärbte und unlösliche Verbindungen einzugehen, eine Eigenschaft, von der man in der Färberei Nutzen zieht (s. Aluminiumhydroxyd).

Das Natriumstannat, $Na_2SnO_3 \cdot 3aq.$, wird unter dem Namen Präpariersalz in der Färberei als Beizmittel angewendet.

Zinnsulfür, SnS, erhält man durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blätterig-krystallinische Masse, ferner aus wässeriger Lösung von Zinnchlorür durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als einen chokoladebraunen Niederschlag.

Zinnsulfid, SnS_2, erhält man durch Erhitzen von Zinnamalgam, Schwefel und Salmiak in feinen gelben glänzenden Blättchen, welche unter dem Namen Musivgold zur Herstellung von falschen Vergoldungen auf Metalle, Holz u. dgl. statt Bronzepulver verwendet werden. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung einer Zinnchloridlösung mit Schwefelwasserstoff als einen gelben, lockeren, flockigen Niederschlag, welcher sich in Alkalihydroxyden und Alkalisulfiden zu einem Sulfosalz löst.

Zinnchlorür (Stannochlorid), $SnCl_2 \cdot 2aq.$, wird durch Behandlung von Zinn mit erwärmter Salzsäure und Verdampfen der gewonnenen Lösung erhalten. Die sich ausscheidenden Krystalle lösen sich leicht in Wasser und werden unter dem Namen Zinnsalz in den Handel gebracht. Durch vieles Wasser wird es zersetzt, wobei sich ein weisses, schwer lösliches basisches Salz abscheidet. Ist freie Salzsäure gegenwärtig, so bleibt die Flüssigkeit klar, weshalb man das Zinnchlorür bei seiner Verwendung in verdünnter Salzsäure aufzulösen pflegt. Das Zinnchlorür kann weder in wässeriger Lösung noch im festen Zustande der Luft ausgesetzt bleiben, ohne Sauerstoff zu absorbieren und in Zinnchlorid und Zinnsäure (Metazinnsäure) überzugehen, wodurch es sich in Wasser nicht mehr klar löst. Das Zinnchlorür dient als Reduktionsmittel, zur Darstellung von Lackfarben und in der Färberei als Beize.

Zinnchlorid (Stannichlorid), $SnCl_4$, entsteht durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlor. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 114° siedet und schon in gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Verbreitung eines scharfen Geruches sehr dicke weisse Nebel bildet, indem sie Wasser anzieht. Mit wenig Wasser vermischt, erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse (Zinnbutter). In Lösung erhält man es durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zinnchlorür oder durch Auflösen von Zinn in Salpetersalzsäure. Das Zinnchlorid bildet mit Chloriden der Alkalien krystallisierbare Doppelsalze,

von denen das Ammoniumzinnchlorid, Am_2SnCl_6, unter dem Namen Pinksalz in der Färberei als Beize gebraucht wird.

Erkennung. Schwefelwasserstoff gibt mit den Zinnoxydulsalzen einen braunen, mit den Oxydsalzen einen gelben Niederschlag, der in Ammoniumsulfid löslich ist. Goldchlorid bringt in sehr verdünnten Lösungen von Oxydulsalzen einen purpurfarbigen Niederschlag hervor (Goldpurpur oder Cassius-Purpur), in den Lösungen der Oxydsalze bewirkt es keinen Niederschlag. — Alle Zinnverbindungen geben beim Behandeln mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohre metallisches, an seiner Weisse und Geschmeidigkeit leicht zu erkennendes Zinn.

Blei. Plumbum. Pb^{IV} = 206,4.

Vorkommen. Das Blei findet sich in der Natur nur sehr selten gediegen, häufig aber in Verbindungen, hauptsächlich als Bleiglanz, PbS, dann als Weiss-Bleierz, $PbCO_3$.

Bleiglanz, PbS; sehr oft mit wenig Ag_2S. Er bildet reguläre Krystalle und derbe Massen mit körnigem bis dichtem Gefüge, ist parallel den Würfelflächen vollkommen spaltbar und deshalb leicht in würfelige Stücke zu zerschlagen, bleigrau, Strich graulichschwarz, stark metallglänzend; H. 2,5; V.-G. 7,5.

Der Bleiglanz ist ein allgemein verbreitetes Mineral; er findet sich auf Lagern und Gängen zu Klausthal und Goslar am Harz, Freiberg und Annaberg (Sachsen), Siegen und Münster (Westfalen), Bleiberg (Kärnten), Tarnowitz und Beuten (Schlesien). Er ist das wichtigste Erz für die Gewinnung des Bleies.

Weissbleierz, $PbCO_3$; erscheint in rhombischen Krystallen und in derben Massen, ist farblos, weiss, auch grau, gelb etc., diamantglänzend, durchsichtig bis durchscheinend; H. 3,5; V.-G. 6,5.

Das Weissbleierz kommt sehr häufig, fast stets mit Bleiglanz, vor. Es dient zur Bleigewinnung.

Grün- und **Braunbleierz**, $Pb_5Cl(PO_4)_3$, P zuweilen durch As ersetzt, lichtgrün oder braun gefärbt.

Gewinnung. Das Material zur Gewinnung des Bleies ist fast stets der Bleiglanz. Derselbe wird unvollständig geröstet, wodurch ein Teil des Sulfids in Oxyd, ein anderer Teil in Sulfat umgewandelt wird:

$$2PbS + 7O = PbSO_4 + PbO + SO_2$$

Bleisulfid, Sauerstoff, Bleisulfat, Bleioxyd, Schwefligsäureanhydrid,

Glaubt man die Oxydation so weit fortgeschritten, dass etwa $^2/_3$ des angewendeten Bleiglanzes oxydiert sind, so ver-

schliesst man die Öffnung des Ofens, durch welche während des Röstens frische Luft zu den Erzen trat, und erhitzt diese weiter, wobei der Schwefel des Bleisulfids auf Kosten des Sauerstoffs des Oxyds und Sulfats verbrennt und Schwefligsäureanhydrid und Blei entsteht:

$$PbS + PbSO_4 = 2SO_2 + 2Pb$$
$$PbS + 2PbO = SO_2 + 3Pb.$$

Diese Art der Gewinnung des Bleies heisst die Röstarbeit.

Man kann das Blei auch durch die sogenannte Niederschlagsarbeit erhalten, indem man den Bleiglanz mit metallischem Eisen erhitzt, wobei der Schwefel an das Eisen tritt.

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Das auf die eine oder andere Art erhaltene rohe Blei heisst Werkblei; es enthält stets kleine Mengen anderer Metalle, namentlich Silber, Kupfer, Antimon und Arsen. Enthält das Werkblei Silber, so wird dasselbe in der (beim Silber) angegebenen Weise abgeschieden. Das reine Blei, welches man durch Reduktion der bei diesem Prozess sich abscheidenden Bleiglätte erhält, wird Frischblei genannt.

Eigenschaften. Das Blei hat auf frischer Schnittfläche eine bläulich graue Farbe, starken Glanz, ist sehr weich und auf Papier abfärbend, sehr hämmerbar, aber wenig duktil, V.-G. = 11,4. Es schmilzt bei 335° und verdampft in der Weissglühhitze. An der Luft überzieht es sich bald mit einer grauen Schicht von Suboxyd, welche das unterliegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. In Wasser oxydiert es sich und löst sich ein wenig als Hydroxyd auf. Diese Einwirkung von Wasser auf Blei ist von grosser Wichtigkeit, weil Bleiröhren häufig zu Wasserleitungen gebraucht werden und alle löslichen Bleiverbindungen Gifte sind. Gewisse Salze, welche fast immer in Fluss- oder Quellwassern vorkommen, beeinflussen dessen Wirkung auf Blei auf verschiedene Weise. Dasselbe wird leichter gelöst, wenn Nitrate und Cloride im Wasser vorhanden sind; enthält das Wasser dagegen Karbonate und Sulfate (hartes Wasser), so bildet sich in den Bleiröhren ein dünner Überzug von unlöslichem Bleikarbonat oder Bleisulfat, welcher das Metall vor weiterem Angriff schützt, und solches Wasser kann ohne Gefahr zum Trinken oder Kochen benutzt werden. Das Blei ist in Salpetersäure leicht löslich; in Berührung mit der Luft wird es auch durch schwächere Säuren, wie Essigsäure und andere organische Säuren aufgelöst, weshalb saure Speisen in

Gefässen von Blei und Bleilegierungen nicht, in Gefässen mit Bleiglasuren nur dann, wenn sie auf die Güte der Glasur geprüft worden sind, aufbewahrt werden dürfen. In Salz- oder Schwefelsäure überzieht es sich mit Bleichlorid oder -Sulfat, welche das unterliegende Metall gegen weitere Angriffe schützen. Deshalb findet das Blei zu den Bleikammern, zu Abdampfpfannen für Säuren, Alaun, Eisenvitriol etc. ausgedehnte Anwendung. Ausserdem dient das Blei zur Anfertigung von Röhren, Schrot und anderen Geschossen. Bei der Schrotfabrikation setzt man etwas (0,3—0,8 $^0/_0$) Arsen zu, wodurch das Blei härter wird und leichter die Kugelgestalt annimmt, wenn man das geschmolzene Metall in Tropfen durch die Luft fallen lässt.

Das Blei ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen. Die in Wasser und verdünnten Säuren löslichen Bleiverbindungen sind giftig; als Gegenmittel dienen Natriumsulfat und verdünnte Schwefelsäure.

Bleioxyd, PbO, und **Bleihydroxyd**, $Pb(OH)_2$. Das Bleioxyd entsteht durch Erhitzen des Bleies an der Luft oder durch mässiges Glühen von Bleikarbonat. Es bildet ein zitrongelbes Pulver, welches man Massikot nennt. Durch Schmelzen des Massikots erhält man ein Produkt, das beim Erkalten krystallisiert und im Handel als Bleiglätte (Silberglätte) vorkommt. Die Bleiglätte wird bei der Ausbringung des Silbers als Nebenprodukt gewonnen und bildet gelbgrüne oder rötlichgelbe Krystallschuppen. Das Pulver derselben ist rot- oder grünlichgelb. Mit Kieselsäureanhydrid geschmolzen, bildet das Bleioxyd leicht schmelzbare Silikate (Bleigläser) und wird daher zur Darstellung von Glas und Glasuren benutzt. Es dient ferner zur Darstellung von Firnissen, Pflastern und Bleipräparaten.

Das Bleihydroxyd wird durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Natriumlauge als weisses Pulver erhalten, welches im Überschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Mennige lässt sich als eine Verbindung von Bleioxyd und Bleiperoxyd $(PbO)_2 \cdot PbO_2 = Pb_3O_4)$ betrachten und wird dargestellt, indem man auf dem flachen, mit Ziegelsteinen gepflasterten Herde eines Flammenofens ungeschmolzenes Bleioxyd (Massikot) bei genügendem Luftzutritt erhitzt, ohne es jedoch bis zum Schmelzen zu bringen. Das Bleioxyd wird dabei zu einem tief orangeroten bis roten Pulver oxydiert. Es wird als

Anstrichfarbe besonders zum Grundieren von Eisen, zu Kitten, zur Darstellung bleihaltiger Gläser etc. und als Oxydationsmittel angewendet.

Bleiperoxyd oder **Bleidioxyd**, PbO_2, wird aus der Mennige gewonnen, indem man diese mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei sich Bleioxyd löst, und das Peroxyd als dunkelbraunes Pulver zurückbleibt. Man benutzt es als Oxydationsmittel, namentlich zu der Masse der Zündholzköpfchen.

Bleisulfid, PbS, findet sich als Bleiglanz. Künstlich erhält man es durch Einwirken von Schwefelwasserstoff auf ein lösliches Bleisalz als amorphes, schwarzes Pulver, das in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Bleichlorid, $PbCl_2$, erhält man durch Fällung aufgelöster Bleisalze mit Salzsäure oder löslichen Metallchloriden. Es ist ein weisses Pulver, das wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist, leicht schmilzt und beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt.

Bleijodid, PbJ_2, erhält man durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Kaliumjodid als ein orangegelbes Pulver. Es krystallisiert aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten in schönen gelben, glänzenden Blättchen.

Bleisulfat (schwefelsaures Blei), $PbSO_4$, erhält man durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat als weisses, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

Bleinitrat (salpetersaures Blei), $Pb(NO_3)_2$, erhält man durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure. Es bildet weisse, reguläre Oktaeder, welche sich im Wasser leicht lösen. Man benutzt es zur Herstellung von Lunte und zur Darstellung von Bleifarben.

Bleikarbonat (kohlensaures Blei), $PbCO_3$, findet sich als Weissbleierz (Bleispat). Fällt man Lösungen von Bleisalzen mit Natriumkarbonat, so erhält man einen weissen schweren Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Temperatur und Verdünnung sich ändert, der aber stets ein basisches Salz ist, wie z. B.:

$$Pb_3\begin{cases}(OH)_2\\(CO_3)_2\end{cases},\quad Pb_4\begin{cases}(OH)_2\\(CO_3)_3\end{cases},\quad Pb_6\begin{cases}(OH)_2\\(CO_3)_5\end{cases},\quad Pb_7\begin{cases}(OH)_2\\(CO_3)_6\end{cases}.$$

$^2/_3$ Karbonat $^3/_4$ Karbonat $^5/_6$ Karbonat $^6/_7$ Karbonat

Das sogenannte Bleiweiss, die bei weitem am häufigsten angewandte weisse Malerfarbe, ist ein Gemenge dieser basischen Karbonate, in welchem gewöhnlich das zuerst angeführte vor-

herrscht. Es wird im grossen fabrikmässig nach verschiedenen Methoden dargestellt, welche in letzter Form darin übereinkommen, dass basisches Bleiazetat durch Kohlensäureanhydrid zersetzt wird:

$$3\,Pb_3\begin{cases}(OH)_4\\(C_2H_3O_2)_2\end{cases} + 4\,CO_2 = 2\,Pb_3\begin{cases}(OH)_2\\(CO_3)_2\end{cases} + 3\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + 4\,H_2O$$

Drittelbleiazetat, Kohlensäureanhydrid, Basisches Bleikarbonat, Normales Bleiazetat, Wasser.

Nach dem älteren, sogenannten holländischen Verfahren setzt man spiralförmig zusammengerollte Bleiplatten in Töpfe, welche etwas Essig enthalten, bedeckt sie mit einer Bleiplatte und lässt sie, mit Pferdemist umhüllt, längere Zeit stehen. Unter diesen Bedingungen sind die Bleiplatten dem gleichzeitigen Einfluss von Luft, Essigsäuredämpfen und dem von der Fäulnis des Mistes herrührenden Kohlensäureanhydrid ausgesetzt. Die Luft und die Essigsäure bewirken zunächst die Bildung basischen Bleiazetats, welches in Berührung mit Kohlensäureanhydrid in normales Bleiazetat und basisches Bleikarbonat umgesetzt wird. Das deutsche Verfahren unterscheidet sich von dem holländischen nur dadurch, dass man statt der Tiegel grosse geheizte Kammern anwendet, in welchen man auf Holz gestellte Bleiplatten aufhängt. In diese leitet man Essigsäuredämpfe und dann Kohlensäureanhydrid. Nach dem französischen Verfahren löst man so viel von Bleiglätte oder Mennige in Essigsäure, dass Drittelazetat entsteht. Durch die Lösung dieses Salzes leitet man dann einen Strom von Kohlensäureanhydrid, wo sich dann basisches Karbonat niederschlägt, während normales Azetat zurückgebildet wird. Die englische Methode ist eine Modifikation der französischen. Bleiglätte wird mit Bleizucker zu einer feuchten Masse angerührt und über diese Kohlensäureanhydrid geleitet.

Das Bleiweiss ist ein blendend weisses, in Wasser unlösliches, in Säure lösliches Pulver, welches unter allen weissen und anderen Farben die bedeutendste Deckkraft besitzt. Schwefelwasserstoff wirkt auf Bleikarbonat ebenso wie auf die übrigen Bleisalze ein, indem Bleisulfid gebildet wird. Aus diesem Grunde ist die Anwendung von Bleifarben überall zu vermeiden, wo eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfinden kann.

Legierungen.

Blei-Antimon. 1 Tl. Antimon und 4 bis 5 Tle. Blei geben das Lettermetall, dem man zuweilen auch noch etwas Wismut hinzufügt. Es ist bleigrau, fein krystallinisch, dehnbar und hart.

Blei-Zinn. Die Legierungen der beiden Metalle sind härter, zäher und leichtflüssiger, als die einzelnen Bestandteile. Die gewöhnlichen zinnernen Geschirre enthalten 12 bis 18 Proz. (höchstens 33 Proz.) Blei. Legierungen aus 1 Tl. Zinn und 1 bis 2 Tln. Blei bilden das Schnelllot der Klempner.

Blei-Zinn-Wismut-Cadmium. Diese Legierungen dienen wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit zur Herstellung von Abklatschen (Clichés) von Holzschnitten, Formen u. s. w. Das Rose'sche Metall, eine Legierung aus 1 Tl. Zinn, 1 Tl. Blei und 2 Tln. Wismut, schmilzt bei 94°. Das Wood'sche Metall, welches man durch successives Eintragen von 8 Tln. Blei, 16 Tln. Wismut, 4 Tln. Zinn und 3 Tln. Cadmium in einen vorsichtig erhitzten Tiegel erhält, erweicht schon bei 55° und ist einige Grade über 60° vollständig flüssig.

Erkennung. In Lösungen der Bleisalze bewirkt Schwefelwasserstoff einen schwarzen, in Ammoniumsulfid unlöslichen Niederschlag von Bleisulfid. Schwefelsäure und Sulfatlösungen bewirken einen weissen Niederschlag von Bleisulfat, der durch Ammoniumsulfid geschwärzt wird (Unterschied von Barium). Alle Bleiverbindungen geben beim Behandeln mit Soda auf Kohle in der Lötrohrflamme ein weisses Metallkorn und einen gelblichen Beschlag.

Germanium, $Ge^{IV} = 72{,}3$, kommt in einem bei Freiburg gefundenen Silbererz Argyrodit, mutmasslich als sulfogermansaures Silber, vor und wird durch Reduktion des Oxyds oder Sulfids mittelst Wasserstoff erhalten. Es ist ein graues, schwer schmelzbares Metall; V.-G. = 5,5.

Das **Titan**, $Ti^{IV} = 48$, kommt im ganzen genommen nur in geringer Menge, hauptsächlich als Titansäureanhydrid und in Gestalt von titansauren Salzen vor, ist aber als Begleiter des Eisens in der Natur ziemlich verbreitet. Man erhält es durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorid mit Natrium als dunkelgraues Pulver, welches unter dem Polierstahl etwas Metallglanz annimmt. V.-G. = 3,6.

Das **Zirkonium**, $Zr^{IV} = 90{,}4$, findet sich nur im oxydierten Zustande in einigen seltenen Mineralien, namentlich im Zirkon (Hyazint), $ZrSiO_4$. Man erhält es durch Erhitzen von Kaliumfluorzirkonat mit Aluminium in weissen metallisch glänzenden Blättchen vom V.-G. 4,2.

Das **Thorium**, $Th^{IV} = 232$, findet sich oxydiert nur in wenigen, sehr seltenen Mineralien, namentlich im Thorit, $ThSiO_4$. Es wird durch Erhitzen von Thoriumchlorid mit Natrium als dunkelgraues Pulver vom V.-G. = 11 erhalten.

§ 34. Metalle der Kupfergruppe.

Kupfer. Cuprum. $Cu'' = 63{,}2$.

Vorkommen. Das Kupfer gehört zu den verbreitetsten Metallen. Man findet es gediegen in Begleitung anderer kupferhaltiger Mineralien, häufiger aber in Verbindung; seine wichtigsten Erze sind:

Kupfer, Cu, bildet selten deutliche reguläre Krystalle, meistens derbe, körnig zusammengesetzte Massen, auch blech- und drahtförmige Gestalten. Es ist im Bruche hakig, kupferrot, häufig braun angelaufen; H. 3; geschmeidig; V.-G. 8,7.

Das Kupfer kommt in Begleitung anderer kupferhaltiger Mineralien vor bei Saalfeld (Thüringen), Rheinbreitenbach am Rhein, Siegen (Westfalen), Fahlun (Schweden).

Rothkupfererz (Cuprit), Cu_2O; findet sich in regulären Krystallen und derben Massen von körnigem bis dichtem Gefüge. Es ist kochenillerot, im Strich bräunlichrot, metallisch diamantglänzend; H. 3,5; V.-G. 5,7.

Das Rotkupfererz ist ziemlich verbreitet und findet sich zu Siegen (Westfalen), Freiberg (Sachsen), Kamsdorf (Thüringen). Es ist ein wichtiges Kupfererz und liefert ein vorzügliches Kupfer.

Kupferglanz, Cu_2S, bildet selten deutliche rhombische Krystalle, gewöhnlich derbe Massen. Er ist schwärzlich bleigrau bis stahlgrau, im Striche schwnrz, wenig glänzend; H. 2,5; V.-G. 5,6.

Der Kupferglanz kommt ziemlich häufig vor zu Frankenberg (Hessen), Freiberg (Sachsen), Saalfeld (Thüringen), Kupferberg (Schlesien), Kapnik (Ungarn). Er dient zur Gewinnung des Kupfers.

Kupferkies, $Cu_2Fe_2S_4$, erscheint in kleinen quadratischen Krystallen, meist in derben Massen, ist messinggelb, oft bunt angelaufen, im Striche grünlichschwarz; H. 3,5; V.-G. 4,3.

Der Kupferkies ist ein allgemein verbreitetes Mineral; er findet sich zu Schapbach (Baden), Holzappel (Nassau), Siegen (Westfalen), Klausthal am Harz, Freiberg (Sachsen), Saalfeld (Thüringen), Brixlegg (Tirol) und vielen Orten in Böhmen, Schlesien und Ungarn. Er ist das wichtigste Erz für die Gewinnung des Kupfers.

Buntkupferkies, $(Cu_2)_3Fe_2S_6$, bildet reguläre Krystalle, meistens derbe Massen, hat eine kupferrote, ins Gelbe geneigte Farbe, ist bunt, zumal blau und rot angelaufen, im Strich schwarz; H. 3; V.-G. 5. Vorkommen und Anwendung wie Kupferkies.

Fahlerze, $M''_4R'''_2S_7$; $M'' = (Cu_2)$ vorwaltend, $+ Ag_2$, Fe, Zn, (Hg_2); $R''' =$ As oder Sb. Die Fahlerze kommen in regulären Krystallen, derb und eingesprengt vor. Sie haben eine stahlgraue bis eisenschwarze Farbe und zwar sind die arsenreicheren Varietäten in der Regel heller, die antimonreicheren Varietäten dunkler gefärbt; der Strich ist schwarz; in den

zinkreicheren Varietäten dunkel kirschrot; H. 3 bis 4; V.-G. 4,4 bis 5,2.

Die Fahlerze finden sich ziemlich häufig zu Wolfach (Baden), Dillenberg (Nassau), Saalfeld (Thüringen), Freiberg (Sachsen), Andreasberg am Harz, Siegen (Westfalen), Kapnik (Ungarn). Sie werden zum Ausbringen des Kupfer und Silbers verwendet.

Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5H_2O$, erscheint in triklinen Krystallen, gewöhnlich als Überzug und Beschlag. Er kommt als Zersetzungsprodukt Kupfer und Schwefel enthaltender Mineralien in Höhlungen, Klüften und alten Grubenbauen vor.

Malachit, $Cu_2\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\ CO_3\end{matrix}\right.$, kommt in nadelförmigen, monoklinen Krystallen, gewöhnlich aber in traubigen, nierenförmigen, tropfsteinartigen Massen mit radialfaserigem und zugleich krummschaligem Gefüge vor. Er ist smaragd- bis spangrün, glasglänzend, bei faserigem Gefüge seidenglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig; H. 3,5 bis 4; V.-G. 3,8.

Der Malachit findet sich zu Saalfeld (Thüringen), Andreasberg am Harz, Siegen (Westfalen) und an vielen Orten am Ural. Er dient zur Gewinnung des Kupfers und ausserdem als Malerfarbe (Berggrün), sowie die zartfaserigen und dichten Abänderungen (namentlich die sibirischen) zu Skulpturarbeiten und Schmuckgegenständen.

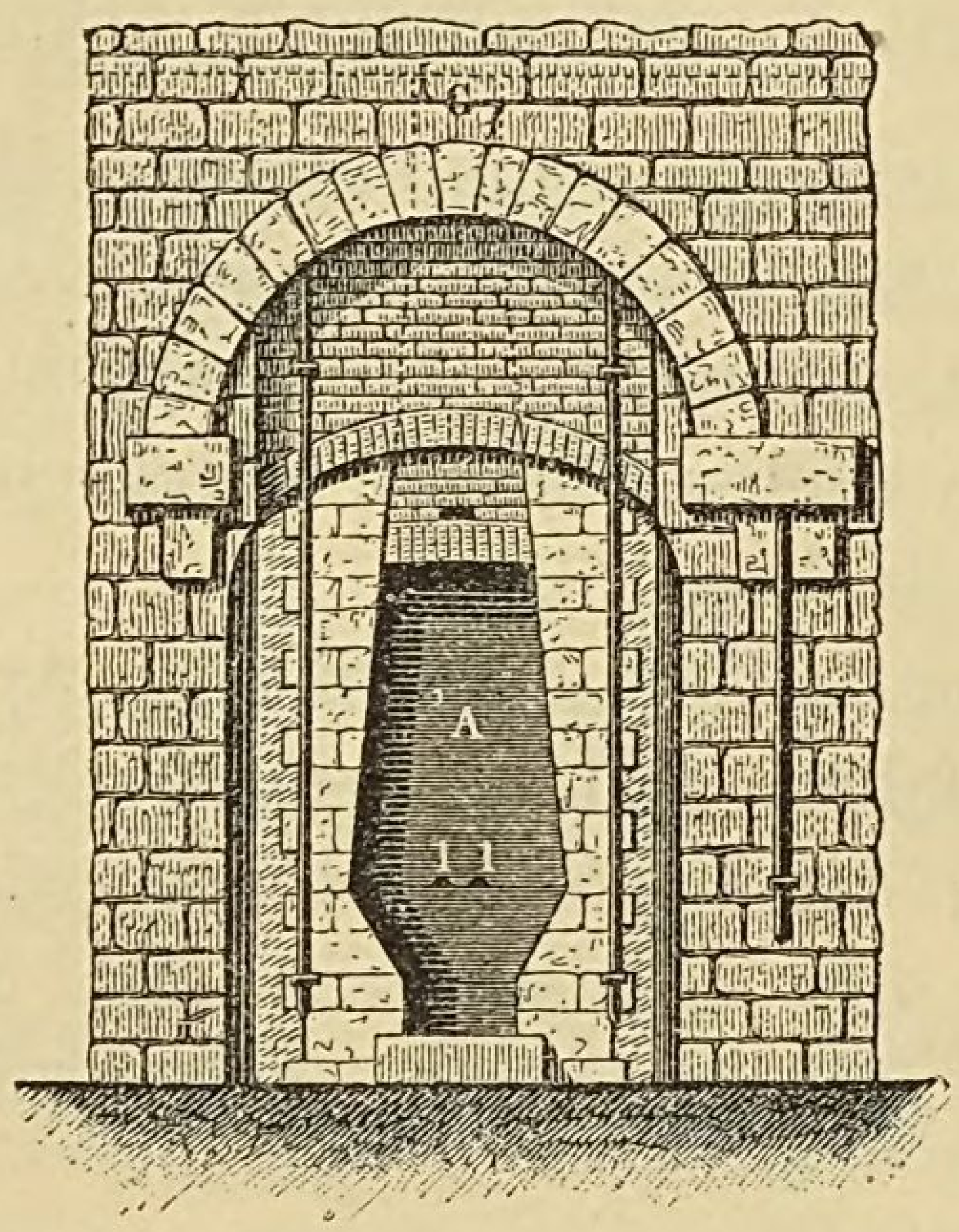
Kupferlasur, $Cu_3\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\ (CO_3)_2\end{matrix}\right.$, erscheint in kurzsäulenförmigen oder tafelförmigen monoklinen Krystallen und derben Massen. Sie ist lasurblau bis smalteblau und verhält sich im übrigen wie Malachit, in welchen sie sich oft umwandelt und mit welchem sie auch meist zusammen vorkommt.

G e w i n n u n g. Das Kupfer wird entweder auf trockenem oder auf nassem Wege gewonnen.

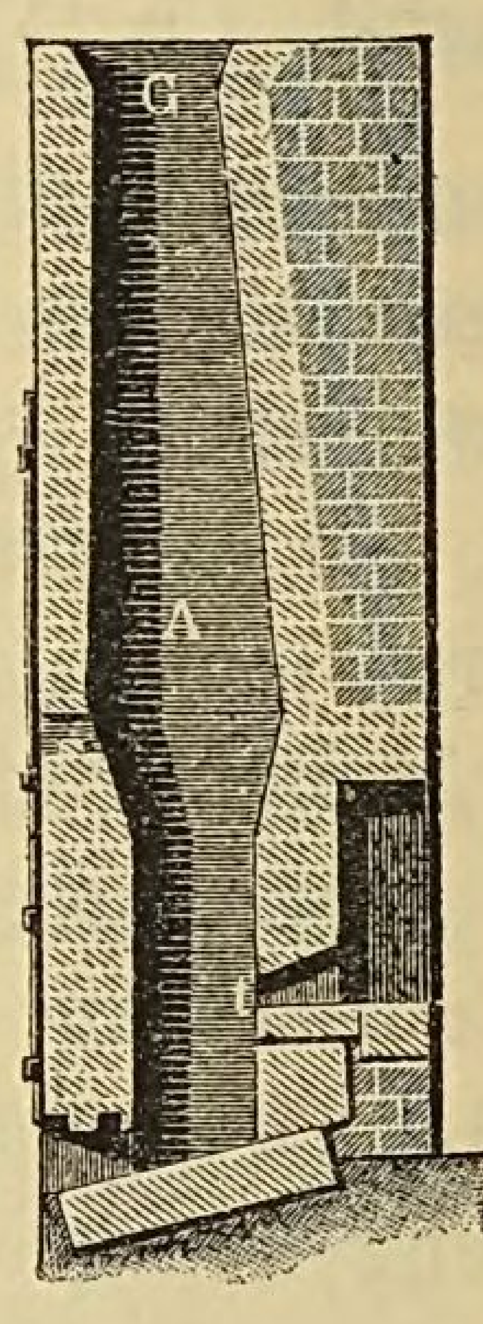
Auf t r o c k e n e m W e g e gewinnt man das Kupfer aus den schwefelhaltigen Erzen, welche immer auch Eisensulfid enthalten, durch einen Prozess, welcher wesentlich darauf beruht, dass das Eisen grössere Affinität zum Sauerstoff besitzt als das Kupfer, dieses aber grössere zum Schwefel als jenes. Die Erze werden geröstet, wobei die neben dem Kupfer enthaltenen Beimischungen (hauptsächlich Eisen) mehr als das Kupfer oxydiert werden. Wird hierauf das erhaltene Gemenge von Kupferoxyd und Eisenoxyd, deren Sulfaten und noch unverändert gebliebenen Sulfiden mit

kieselsäurereichen Zuschlägen in Schachtöfen oder Flammenöfen niedergeschmolzen, so tauscht das Kupferoxyd mit dem Eisensulfid den Sauerstoff gegen Schwefel aus, das so gebildete Eisenoxyd geht in die Schlacke über, während unreines Kupfersulfür sich als schwarze Masse, Kupferstein oder Rohstein, auf dem Boden des Ofens ansammelt. Der Rohstein stellt ein kupferreicheres Produkt vor, dessen Zusammensetzung jene der ursprünglichen Erze nachahmt. Er wird wiederholt in gleicher Weise wie

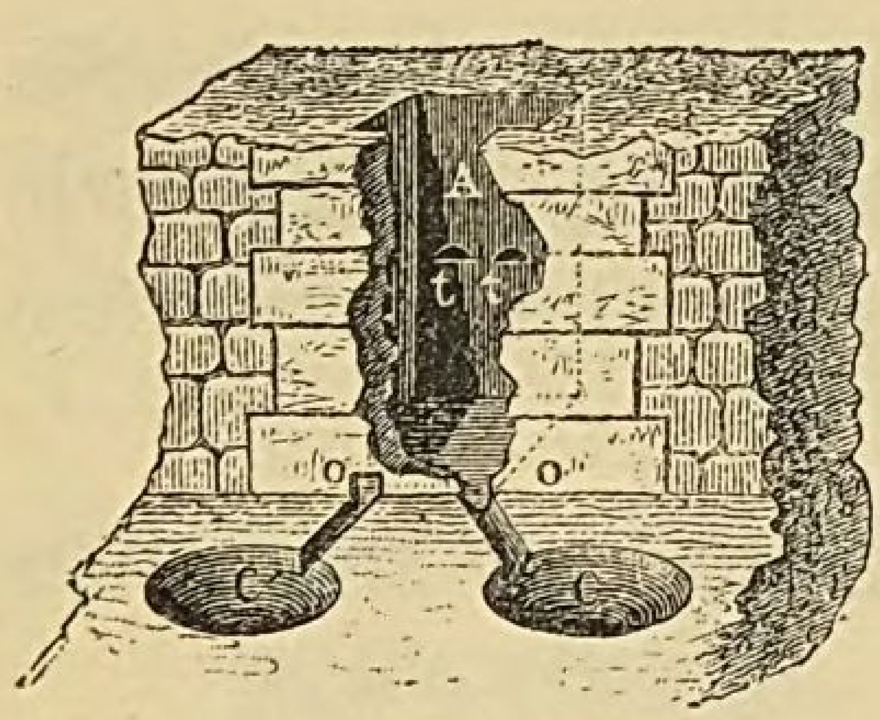
Figur 43.



Figur 44.



Figur 45.



die ursprünglichen Erze behandelt und so zuletzt Rohkupfer oder Schwarzkupfer gewonnen.

Das Schmelzen der gerösteten Erze geschieht in Schachtöfen, deren Einrichtung uns Fig. 43, vordere Ansicht, Fig. 44, vertikaler Durchschnitt und Fig. 45, unterer Teil des Ofens, zeigen. *A* ist der Schacht, *G* die Gicht, *t t* sind die Formen zum Einsatz der Düsen, welche die Gebläseluft zuführen. Durch die Öffnungen *o o*, welche abwechselnd geöffnet werden, fliessen die Schmelzprodukte über die nach der Ofenbrust geneigten Herdsteine nach den schalenförmigen Vertiefungen *C C*, den Spurtiegeln.

Das Schwarzkupfer enthält stets noch geringe Mengen von Schwefel, Eisen und anderen Metallen, von denen man es durch das Garmachen, einem oxydierenden Schmelzprozess, befreit. Der Schwefel verbrennt dabei zu Schwefligsäureanhydrid, während die beigemengten Metalle sich oxydieren und dann in die Schlacke übergehen. Man lässt das Kupfer in einen Tiegel ab, veranlasst

durch Aufgiessen von Wasser das Erstarren der obersten Schicht des Metalles, nimmt die erstarrte Scheibe (Rosette) ab und erzeugt durch aufgegossenes Wasser eine neue Scheibe. Das so erhaltene Metall kommt als Rosettenkupfer in den Handel.

Auf nassem Wege gewinnt man das Kupfer, indem man die schwefelhaltigen Erze verwittern lässt oder röstet und dann mit Wasser auslaugt, oder bei sauerstoffhaltigen Erzen diese mit Salzsäure behandelt und aus der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Kupferlösung das Kupfer durch Eisen oder auf elektrochemischem Wege abscheidet. Das aus den Lösungen gefällte Kupfer, Zementkupfer, wird durch Waschen gereinigt und dann zusammengeschmolzen.

Eigenschaften. Das Kupfer besitzt eine schöne rote Farbe, starken Glanz, ist ziemlich hart und sehr hämmerbar und duktil. V.-G. = 8,9. Es schmilzt bei heller Rotglut (1100°) und nimmt dabei aus der Luft Sauerstoff auf, den es aber beim Erstarren unter Spritzen (Spratzen) wieder abgibt. An trockener Luft bleibt es blank, an feuchter überzieht es sich nach und nach mit einer schmutzig braunroten (Kupferoxdul) und endlich mit einer grünen Schicht von basischem Kupferkarbonat, dem sogenannten Grünspan oder Patina. Beim Glühen an der Luft oxydiert es sich leicht und überzieht sich mit einer braunschwarzen, beim Hämmern oder beim schnellen Abkühlen in Wasser in Schuppen abspringenden Rinde von Oxyduloxyd, dem sogenannten Kupferhammerschlag. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind fast ohne Einwirkung auf Kupfer; aber heisse konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte wie verdünnte Salpetersäure lösen es leicht auf. Bei Gegenwart von Säuren oxydiert sich das Kupfer leicht an der Luft und löst sich dann auch in verdünnten und schwachen Säuren, wie z. B. Essigsäure, auf.

Das Kupfer wird wegen seiner grossen Geschmeidigkeit und Zähigkeit, wegen seines hohen Schmelzpunktes und wegen seiner grossen Beständigkeit an der Luft und im Wasser zur Verfertigung von Siedepfannen, Kesseln und Geräten aller Art, zum Beschlagen von Schiffen, zum Dachdecken, zu Münzen u. s. w. benutzt. Da die Verbindungen des Kupfers sehr heftig wirkende Gifte sind und die Oxydation des Kupfers an der Luft durch Benetzung desselben mit sauren, alkalischen, salinischen oder öligen Flüssigkeiten sehr begünstigt wird, so muss bei Benutzung von aus

Kupfer oder Kupferlegierungen gefertigten Gefässen zum häuslichen Gebrauche die grösste Reinlichkeit beobachtet werden, und dürfen solche Gefässe niemals zur Aufbewahrung von zur Nahrung bestimmten Stoffen benutzt werden.

Nächst Gold und Silber war das Kupfer am frühesten bekannt.

Verbindungen. Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen. In der ersten Reihe (Oxydul- oder Cuproverbindungen) ist ein Doppelatom, $(Cu_2)''$, in der zweiten Reihe (Oxyd-, Kupfer- oder Cupriverbindungen) nur ein einziges Atom Metall enthalten.

Die in Wasser oder verdünnten Säuren löslichen Kupferverbindungen sind giftig; als Gegengift gibt man Eiweiss.

Kupferoxydul, Cu_2O, und **Kupferhydroxydul**, $Cu_2(OH)_2$. Das Kupferoxydul oder Cuproxyd findet sich als Rotkupfererz und wird künstlich erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit soviel Traubenzucker versetzt, dass Kaliumlauge darin keinen Niederschlag mehr hervorbringt oder dass der sich aufangs bildende Niederschlag wieder gelöst wird; die so entstandene tiefblau gefärbte Flüssigkeit setzt schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen Kupferoxydul ab. Dasselbe ist ein ziegelrotes Pulver, welches den Glasflüssen eine rote Farbe erteilt und deshalb zum Färben der Gläser, namentlich zur Erzeugung des roten Überfangglases benutzt wird.

Das Kupferhydroxydul oder Cuprohydroxyd wird bei der Einwirkung von Kaliumlauge auf die farblose Lösung des Kupferchlorürs in konzentrierter Salzsäure als zitronengelbes Pulver niedergeschlagen.

Kupferoxyd, CuO, und **Kupferhydroxyd**, $Cu(OH)_2$. Das Kupferoxyd oder Cuprioxyd wird durch Glühen von Kupferspänen an der Luft oder durch Glühen von Kupfernitrat als schwarzes, hygroskopisches Pulver erhalten. Es gibt an oxydierbare Körper bei höherer Temperatur leicht Sauerstoff ab und wird deshalb zur Analyse kohlenstoffhaltiger Verbindungen (organische Analyse) im Laboratorium häufig benutzt. Den Glasflüssen erteilt es eine grüne Farbe, man wendet es daher zur Erzeugung grüner Gläser und in der Glas- und Porzellanmalerei an.

Das Kupferhydroxyd oder Cuprihydroxyd wird durch Fällen eines Kupfersalzes in der Kälte mit verdünnter Kaliumlauge

in Gestalt eines blaugrünen Niederschlages erhalten. Es gibt schon in der Siedhitze Wasser ab und geht in schwarzes Oxyd über.

Kupfersulfür oder **Cuprosulfid**, Cu_2S, findet sich als Kupferglanz und entsteht beim Eintragen von Kupferspänen in Schwefeldampf.

Kupfersulfid oder **Cuprisulfid**, CuS, wird durch Fällung einer Kupfersalzlösung mit Schwefelwasserstoff als ein braunschwarzer, flockiger Niederschlag erhalten, welcher sich an der Luft leicht oxydiert.

Kupferchlorür oder **Cuprochlorid**, Cu_2Cl_2, entsteht bei Berührung von Kupferchloridlösung mit Kupferfeile unter Abschluss der Luft. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Salzsäure.

Kupferchlorid oder **Cuprichlorid**, $CuCl_2 \cdot 2$ aq., wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Abdampfen der Lösung in grünen, rhombischen Krystallen erhalten, welche beim vorsichtigen Erhitzen wasserfrei und braun werden. Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung brennt mit schön grüner Farbe.

Kupfersulfat oder **Cuprisulfat** (schwefelsaures Kupfer), $CuSO_4 \cdot 5$ aq., auch Kupfervitriol oder blauer Vitriol genannt, erhält man durch Rösten von Schwefelkupfer (künstlich bereitetem, oder Kupfersteinen, Kupferkies etc.), Auslaugen mit Wasser und Abdampfen oder durch Behandlnng von Kupfer mit konzentrierter oder von Kupferoxyd mit verdünnter Schwefelsäure. Es krystallisirt in grossen, dunkelblauen, triklinen Krystallen, die sich in Wasser leicht lösen ($^{37}/_{100}$). Beim Erhitzen auf 200^0 entweicht das Wasser und es hinterbleibt das wasserfreie Salz als ein weisses, mehlartiges Pulver, dem jedoch die geringste Menge Wasser seine blaue Farbe wieder gibt; aus diesem Grunde ist das wasserfreie Kupfersulfat ein schätzbares Mittel zur Erkennung der Gegenwart von Wasser. Der aus Kupferkies dargestellte Kupfervitriol enthält häufig merkliche Mengen von Eisenvitriol oder Zinkvitriol beigemengt (gemischter Vitriol oder Salzburger Vitriol). Das Kupfersulfat dient zur Darstellung von blauen und grünen Farben, in der Färberei, Galvanoplastik, zum Verkupfern, Konservieren von Holz und als Arzneimittel.

Kupfernitrat oder **Cuprinitrat** (salpetersaures Kupfer), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3$ aq., erhält man durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abkühlen der

stark eingedampften Lösung in dunkelblauen, zerfliesslichen Krystallen, welche beim Erhitzen sich zersetzen und Kupferoxyd zurücklassen.

Kupferkarbonat oder **Cuprikarbonat** (kohlensaures Kupfer). Das normale Salz, $CuCO_3$, ist nicht bekannt. Versetzt man die Lösung des Kupfersulfats mit Natriumkarbonat, so fällt ein grünes basisches Salz $Cu_2(OH)_2CO_3$ ($^1/_2$ Karbonat) nieder. Diese Verbindung bildet sich auch, wenn Kupfer oder Bronze durch lange Zeit der feuchten Luft ausgesetzt bleiben, wobei sie sich mit einer grünen Schicht des Salzes (Grünspan) überziehen. Man darf jedoch diesen Grünspan nicht mit dem käuflichen Grünspan verwechseln, welcher letztere ein Kupferazetat ist. Das Salz kommt als Malachit und das $^2/_3$ Karbonat als Kupferlasur in der Natur vor.

Legierungen. Das Kupfer legiert sich mit den meisten Metallen und viele dieser Legierungen finden technische Anwendung.

Kupfer-Aluminium. Eine Legierung von 90 Tle. Kupfer und 10 Tle. Aluminium führt den Namen Aluminiumbronze, Talmi. Sie ist von fast goldartiger Farbe, sehr hart und gut zu bearbeiten.

Kupfer-Zink. Messing wird durch Zusammenschmelzen des Kupfers mit 25 bis 40 Proz. Zink dargestellt. Es ist in der Kälte dehnbar, lässt sich hämmern, strecken, walzen, zu Draht ausziehen, aber ist in der Hitze spröde. Seine Festigkeit und Härte ist geringer als diejenige der ungemischten Metalle. Es schmilzt leichter als Kupfer und kann daher zum Löten dieses Metalls benutzt werden.

Tombak oder rotes Messing wird durch Zusammenschmelzen des Kupfers mit 10 bis 15 Proz. Zink erhalten. Es ist rot bis gelbrot, dehnbar und leichter schmelzbar als Kupfer, aber von geringerer Härte und Festigkeit. Es dient zur Herstellung der mannigfaltigsten Geräte und Maschinenbestandteile und zur Verfertigung des unechten Blattgoldes (Goldschaum).

Kupfer-Zinn. Diese beiden Metalle lassen sich in den verschiedensten Verhältnissen zusammenschmelzen. Die Legierungen sind hämmerbar, wenn man sie noch glühend durch kaltes Wasser rasch abkühlt, beim langsamen Erkalten werden sie spröde. Das Kanonenmetall und die antike Bronze enthalten 10 Proz. Zinn; beide sind gelblich, zähe und sehr politurfähig. Das Glockenmetall (Glockenspeise) enthält 22 Proz. Zinn, besitzt gelblich grauweisse Farbe und feinkörnigen Bruch, ist hart, spröde, leicht schmelzend und sehr klingend. Spiegelmetall enthält ungefähr 33 Proz. Zinn, ist stahlgrau, sehr spröde und sehr politurfähig. Die Phosphorbronze enthält 5 bis 15 Proz. Zinn und 0,5 bis 0,75 Proz. Phosphor und zeichnet sich durch ihre Festigkeit, Geschmeidigkeit und Härte aus, sie dient zur Anfertigung von Geschützen, Patronen, Lagern und Kunstgussartikeln. Die moderne Bronze enthält 70 bis 80 Proz. Kupfer, 10 bis 30 Proz. Zink, 2 bis 4 Proz. Zinn und selbst etwas Blei.

Die deutchen Kupferscheidemünzen enthalten 95 Tle. Kupfer, 4 Tle. Zinn und 1 Tl. Zink.

Kupfer-Zink-Nickel. Die Legierung, welche zu den deutschen Nickelmünzen verwendet wird, enthält 75 Proz. Kupfer und 25 Proz. Nickel. Neusilber oder Argentan besteht im Durchschnitt aus 60 Proz. Kupfer, 25 Proz. Zink und 15 Proz. Nickel. Das Neusilber ist von silberweisser Farbe, sehr politurfähig, dehnbar und hält sich an der Luft um so besser, je mehr Nickel es enthält. Galvanisch versilbertes Neusilber, welches zu Theeservicen, Gabeln, Löffeln und anderen Geräten verarbeit wird, kommt unter dem Namen Chinasilber, Christoflemetall, Alpaka, Alfenide u. s. w. in den Handel.

Zinn-Antimon-Zink-Kupfer. Durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Kupfer, 3 Tln. Zink, 86 Tln. Zinn und 10 Tln. Antimon erhält man eine harte weisse Legierung, das sogenannte Britanniametall, welches zur Herstellung von Löffeln, Leuchtern, Zuckerdosen etc. Anwendung findet.

Erkennung. Schwefelwasserstoff bringt in den Lösungen der Kupfersalze einen schwarzen, in Ammoniumsulfid unlöslichen Niederschlag hervor. Ammoniak bringt einen hellblauen im Überschuss mit tief blauer Farbe löslichen Niederschlag hervor. Kaliumferrocyanid bewirkt einen rotbraunen Niederschlag. Ein Eisenstab überzieht sich beim Eintauchen in Kupferlösungen mit einer schönen roten Kupferschicht. Alle Kupferverbindungen geben, mit Soda auf Kohle in der Lötrohrflamme erhitzt, metallisches Kupfer. Der Boraxperle erteilen sie in der äusseren Flamme eine bläulichgrüne Färbung; in der inneren Flamme und noch schneller durch Zusatz von etwas Zinn werden die Perlen undurchsichtig und braunrot.

Quecksilber. Hydrargyrum. Hg'' = 200 (199,8).

Vorkommen. Das Quecksilber findet sich, aber nur selten, gediegen in Tröpfchen, meistens mit Schwefel verbunden als Zinnober, HgS.

Zinnober, HgS, kommt in hexagonalen Krystallen, meistens in derben Massen vor, ist kochenillerot, im Striche scharlachrot, diamantglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig; H. 2,5; V.-G. 8.

Der Zinnober findet sich bei Moschellandsberg in der Pfalz, Idria in Krain, Almaden (Spanien). Er ist das wichtigste Erz zur Gewinnung des Quecksilbers und wird als Farbe benutzt.

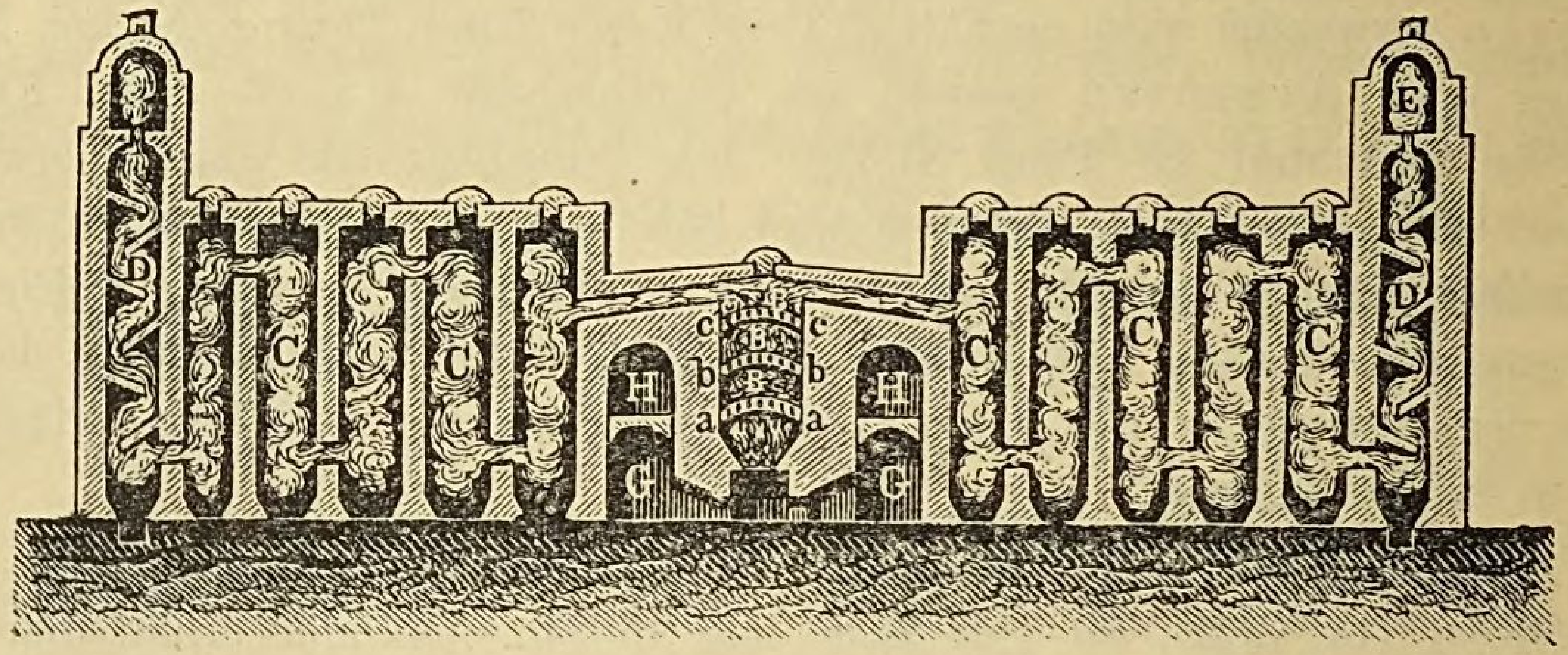
Gewinnung. Man gewinnt das Quecksilber aus dem Zinnober dadurch, dass man denselben auf dem Roste eines schachtartigen Ofens erhitzt und heisse Luft durch die Erze streichen lässt, wobei der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt, während das Quecksilber frei wird:

$$HgS + O_2 = SO_2 + Hg.$$

Figur 46 zeigt den Durchschnitt des zum Rösten des Zinnobers angewandten Ofens, welcher aus drei Etagen besteht. Quecksilberdampf und

Schwefligsäureanhydrid streichen durch eine Reihe von Kammern *CC* auf und ab, in denen sich das Metall verdichtet und von wo es in Steingefässe

Figur 46.



abfliesst. Zur Herstellung des Luftzuges ist am Ende der Kammern ein Schornstein angebracht. In Almaden bedient man sich als Kondensationsvorrichtung langer Röhren, die aus einer Reihe birnförmiger Thongefässe, Aludeln, welche in einander gesteckt sind, bestehen. Das erhaltene rohe Quecksilber wird zur Entfernung der mechanischen Beimengungen (Russ, Staub) durch grobe Leinwand oder Leder gepresst.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es hat eine silberweise Farbe, starken Glanz und das V.-G. 13.6. Es erstarrt bei -39^0, siedet bei 360^0, verdunstet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich. Das Quecksilber bleibt in trockener und feuchter Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit über 300^0 erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich langsam in rotes Oxyd, das indessen bei noch höherer Temperatur wieder zu Metall reduziert wird. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht auf das Quecksilber ein, aber in heisser konzentrierter Schwefelsäure und in Salpetersäure löst es sich. Es findet zum Spiegelbeleg, bei der Feuerversilberung und Feuervergoldung, als Sperrflüssigkeit, zur Herstellung der Thermometer und Barometer, sowie in der Medizin Verwendung.

Quecksilber und alle seine Verbindungen, mit Ausnahme des in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Zinnobers, sind giftig; als Gegenmittel dient Eiweiss.

Quecksilber ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen. Das Quecksilber bildet dem Kupfer analog zwei Reihen von Verbindungen.

Quecksilberoxydul oder **Merkurooxyd**, Hg_2O, wird durch Fällung des Merkuronitrates mittels Kaliumlauge als schwarzbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver erhalten, welches sich am Lichte sowie beim schwachen

Erwärmen in Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt. Ein Hydroxyd desselben ist nicht bekannt.

Quecksilberoxyd oder **Merkurioxyd**, Hg O, entsteht beim Erhitzen von Quecksilber an der Luft oder beim vorsichtigen Erhitzen der Nitrate des Quecksilbers als gelblich rotes, krystallinisches Pulver. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung eines Merkurisalzes mit Kaliumlauge als orangegelbes, amorphes Pulver. Es färbt sich beim Erhitzen zinnoberrot und dann violettschwarz und zerfällt in der Glühhitze in Quecksilber und Sauerstoff. In Wasser ist es etwas löslich. Es findet in der Medizin Anwendung. Ein Hydroxyd des Quecksilberoxydes hat man bisher nicht dargestellt.

Quecksilbersulfür oder **Merkurosulfid**, Hg_2S, wird durch Fällung eines Merkurosalzes mit Schwefelwasserstoff als schwarzes Pulver erhalten. Es ist gerade so unbeständig, wie das Quecksilberoxydul und zerfällt in gelinder Wärme in Quecksilber und Quecksilbersulfid.

Quecksilbersulfid oder **Merkurisulfid**, HgS, findet sich natürlich als Zinnober. Auf künstlichem Wege erhält man es schwarz und amorph oder rot und krystallinisch. Das schwarze Quecksilbersulfid wird entweder durch Fällung einer Merkurisalzlösung mit Schwefelwasserstoff oder durch anhaltendes Zusammenreiben von Quecksilber mit der entsprechenden Menge von Schwefelpulver erhalten. Das rote Quecksilbersulfid, der künstliche Zinnober, wird im grossen dargestellt durch Sublimation der schwarzen Modifikation. Auf nassem Wege entsteht Zinnober, wenn man die schwarze Modifikation oder deren Bestandteile mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumsulfid zusammenstellt, mässig erhitzt oder bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend schüttelt. Sowohl rotes als schwarzes Quecksilbersulfid werden weder von Salzsäure noch von Salpetersäure angegriffen, aber von Salpetersalzsäure unter Bildung von Quecksilberchlorid leicht aufgelöst. Der Zinnober dient als Malerfarbe.

Quecksilberchlorür oder **Merkurochlorid**, $Hg_2 Cl_2$, auch Kalomel genannt, erhält man durch Fällung einer Auflösung von Merkuronitrat mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlages in Form eines schweren, sehr feinen, gelblich weissen Pulvers. Gewöhnlich stellt man es auf trockenem Wege dar, indem man Merkurisulfat mit der gleichen darin enthaltenen Menge Quecksilber und der nötigen Menge Natriumchlorid zu-

sammenreibt und das Gemenge erhitzt. So dargestellt bildet es schwere, gelblich weisse, am Bruche glänzende faserige Massen:

$$\underset{\text{Merkurisulfat,}}{HgSO_4} + \underset{\text{Quecksilber,}}{Hg} + \underset{\text{Natriumchlorid,}}{2NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfat,}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Quecksilberchlorür.}}{Hg_2Cl_2}$$

Das Quecksilberchlorür ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Von Lösungen der Alkalihydroxyde und Ammoniak, sowie durch Einwirkung des Lichtes wird es durch Abscheidung von Quecksilberoxydul geschwärzt. Es ist ein sehr wichtiges Arzneimittel.

Quecksilberchlorid oder **Merkurichlorid**, $HgCl_2$, gewöhnlich Ätzsublimat oder Sublimat genannt, wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure erhalten. Es wird auch auf trockenem Wege dargestellt durch Sublimation eines Gemenges von Merkurisulfat und Natriumchlorid:

$$\underset{\text{Merkurisulfat,}}{HgSO_4} + \underset{\text{Natriumchlorid,}}{2NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfat,}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Quecksilberchlorid.}}{HgCl_2}$$

Es bildet in diesem Zustande eine weisse, durchscheinende, grobkörnige Masse. Im Gegensatze zum Quecksilberchlorür löst es sich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol, und krystallisiert aus seinen Lösungen in rhombischen Prismen. Es schmeckt scharf metallisch und ist die giftigste Quecksilberverbindung. Das Quecksilberchlorid wird zum Konservieren anatomischer Präparate, Tierbälge u. s. w., sowie als Heilmittel benutzt.

Quecksilberjodür oder **Merkurojodid**, Hg_2J_2, erhält man durch Fällen von Merkuronitrat durch Kaliumjodid als ein gelbgrünes Pulver.

Quecksilberjodid oder **Merkurijodid**, HgJ_2, wird durch Versetzen einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Kaliumjodid als ein feurigrotes Pulver erhalten. Beim Erhitzen sublimiert es leicht und bildet gelbe Krystalle, welche durch Reiben wieder rot werden.

Merkuronitrat (salpetersaures Quecksilberoxydul), $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2aq.$ entsteht bei der Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber. Es bildet monokline Krystalle, welche von wenig Wasser unverändert aufgenommen, durch viel Wasser aber in ein basisches Salz und Salpetersäure zerlegt werden. Die Lösung des Salzes wird als Beize der Haare (Sekretage) bei der Hutfabrikation benutzt.

Quecksilbernitrat oder **Merkurinitrat** (salpetersaures Quecksilberoxyd) $Hg(NO_3)_2$, bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in überschüssiger erwärmter Salpetersäure. Aus der gesättigten stark sauren Lösung des Salzes scheidet sich beim Erkalten nur eine zerfliessliche Krystallmasse ab.

Legierungen. Die Legierungen des Quecksilbers mit anderen Metallen nennt man Amalgame. In technischer Beziehung wichtig ist nur das

Zinnamalgam, das als Spiegelbeleg dient. Einige Amalgame (Silber-, Kadmium-, Kupferamalgam) bleiben längere Zeit nach ihrer Anfertigung weich und knetbar. Sie erstarren endlich und dienen zum luftdichten Verschluss von Röhren, sowie zum Plombieren der Zähne.

Erkennung. Die Lösungen aller Quecksilbersalze geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, in Ammoniumsulfid und kochender Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Salzsäure und lösliche Chloride bewirken in den Merkurosalzen einen weissen Niederschlag von Merkurochlorid, Merkurisalze dagegen werden von diesen Reagentien nicht verändert. Ein Kupferstreifen bedeckt sich beim Eintauchen in eine Quecksilberlösung mit Quecksilber und erscheint nach gelindem Reiben mit Wolle, Papier u. dgl. silberweiss, metallglänzend. Alle Quecksilberverbindungen geben, wenn man sie mit trockenem Natriumkarbonat gemengt in einem trockenen Probierglase erhitzt, metallisches Quecksilber, welches sich oberhalb der erhitzten Stelle als graues Sublimat anlegt und durch Reiben mit einem Glasstabe sich zu Kügelchen vereinigen lässt.

§ 35. Gruppe der Edelmetalle.

Silber. Argentum. Ag' = 108 (107,66).

Vorkommen. Das Silber findet sich gediegen, sowie verbunden mit Schwefel und Arsen oder Antimon in nachstehenden Mineralien:

Silber, oft mit etwas Au, Cu, Fe, bildet selten deutliche reguläre Krystalle, sondern meist haar-, draht-, baum- und blechförmige oder moosartige Gestalten, auch derbe Massen, ist silberweiss, häufig gelblich bis schwarz angelaufen.

Das Silber ist sehr verbreitet. Fundorte sind: Freiberg, Schneeberg etc. (Sachsen), Joachimsthal (Böhmen), am Ural.

Silberglanz (Glaserz), Ag_2S, erscheint in regulären Krystallen, in haar- und drahtförmigen Gestalten und derben Massen. Er ist schwärzlich bleigrau, oft schwarz oder braun angelaufen, wenig glänzend; H. 2,5, sehr geschmeidig, lässt sich wie Blei schneiden; V.-G. 7.

Der Silberglanz findet sich ziemlich häufig, zu Freiberg etc. (Sachsen), Joachimsthal (Böhmen), Schemnitz (Ungarn), am Ural, in Mexiko, Peru, Chile. Er wird zur Gewinnung des Silbers verwendet.

Sprödglaserz (Stephanit), Ag_5SbS_4, bildet rhombische Krystalle und derbe Massen, ist eisenschwarz bis dunkelbleigrau, Strich schwarz; H. 2,5. Vorkommen und Anwendung wie Silberglanz.

Silberblende (Rotgültigerz) ist wesentlich $Ag_3R'''S_3$; R''' = As und Sb. Sie kommt in hexagonalen Krystallen, auch

derb und eingesprengt, vor. Man unterscheidet Arsensilberblende oder lichtes Rotgültigerz, kochenille- bis karmoisinrot, und Antimonsilberblende oder dunkles Rotgültigerz, karmoisinrot bis bleigrau; beide besitzen Diamantglanz, sind durchscheinend bis undurchsichtig; H. 2,5; V.-G. 5,5 bis 5,8. Vorkommen und Anwendung wie Silberglanz.

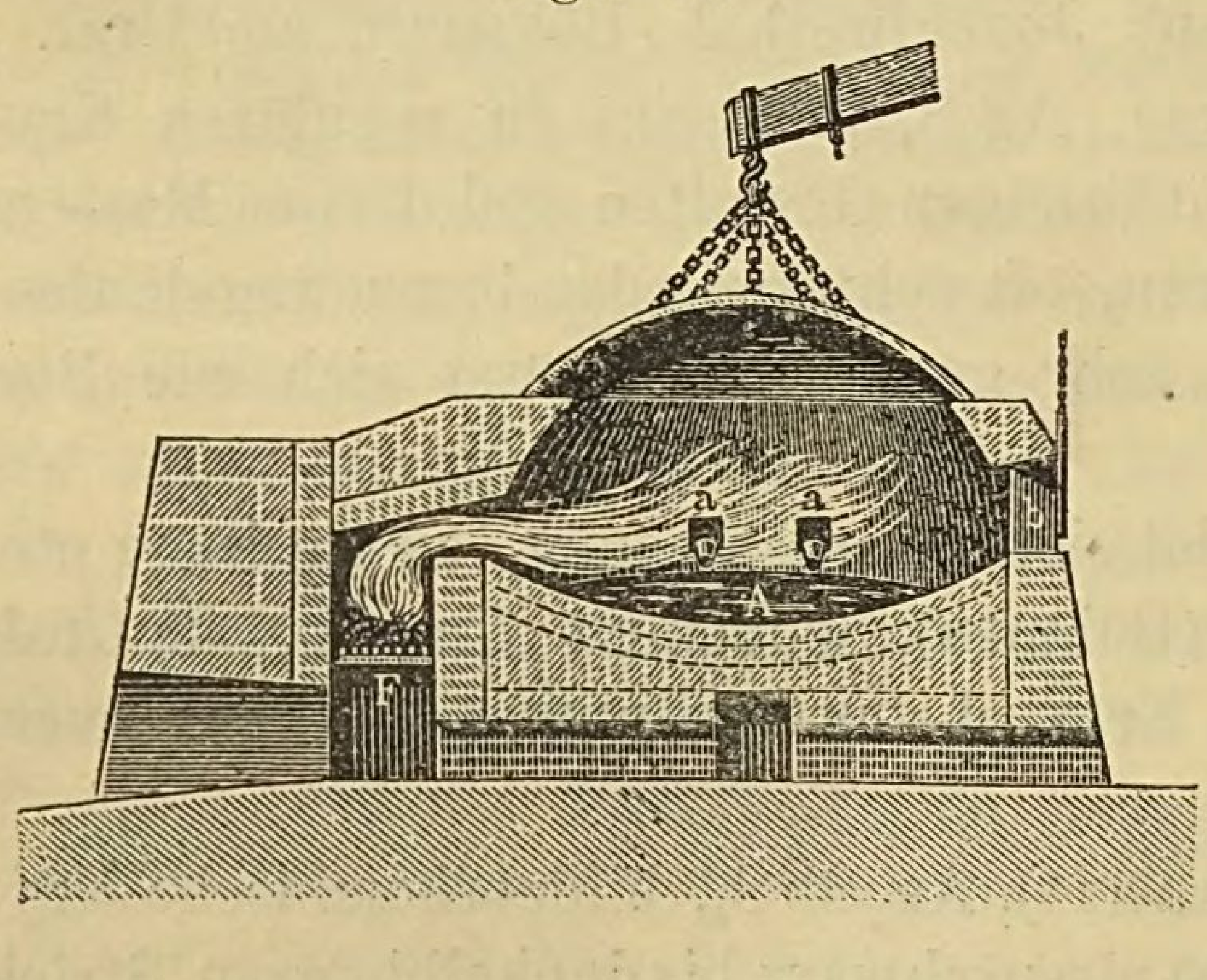
Ausserdem findet sich das Silber in kleinen Mengen in fast allem Bleiglanz, in den Fahlerzen und in den meisten schwefelhaltigen Kupfererzen.

Gewinnung. Die Methode der Silbergewinnung ist je nach der Natur der silberhaltigen Erze sehr verschieden.

1. In dem Bleiglanze findet sich häufig Silber, welches in das daraus dargestellte Blei (Werkblei) übergeht und aus diesem durch Abtreiben gewonnen werden kann. Dieses besteht darin, dass man das Blei auf eigens konstruierten Herden, den sogenannten Treibherden, unter Luftzutritt schmilzt, wobei der Sauerstoff der Luft das Blei in schmelzbares Bleioxyd verwandelt, welches als sogenannte Bleiglätte abfliesst, während das Silber unoxydiert zurückbleibt.

Figur 47 zeigt die Einrichtung eines solchen Treibherdes. Die Flamme der Rostfeuerung *F* streicht über die Feuerbrücke, den runden muldenförmig vertieften Herd *A* und gelangt durch einen Fuchs *b* aus dem Ofen. Nahezu rechtwinkelig zur Richtung der Flamme neigen sich zwei Formen *a a* in den Herd, welcher während des Prozesses durch eine von Eisenblech verfertigte, innen mit Thon ausgekleidete Haube bedeckt ist. Die Sohle des Herdes wird aus festgestampftem Mergel gebildet, welcher dem flüssigen Metall eine poröse Unterlage bietet. Sobald das Blei eingesetzt und geschmolzen ist, bildet sich durch die Einwirkung des Gebläses eine Oxydschicht (Bleiglätte), welche schmilzt und teils durch eine den Formen *a a* gegenüber befindliche Öffnung (Glättgasse) abfliesst, teils von der porösen Herdmasse aufgesaugt wird. Ist alles Blei oxydiert, so berstet die geschmolzene Oxydschicht und lässt die glänzende weisse Oberfläche des Silbers durchblicken (der Silberblick), welche Erscheinung das Ende der Operation anzeigt.

Figur 47.



Die ersten Mengen der Bleiglätte, welche die das Blei verunreinigenden Metalle enthalten, werden besonders gesammelt und führen den Namen Gekrätz. Aus der reinen Glätte wird später durch Reduktion mit Kohle reines Blei, Frischblei, dargestellt.

2. Die in Europa, namentlich im Harze und Erzgebirge vorkommenden Silbererze sind kupferhaltig. Man erhält aus denselben das Silber, indem man die Erze in einem Flammenofen röstet, wobei die Schwefelmetalle in Sulfate übergeführt werden. Durch stärkere Hitze sucht man die Sulfate des Kupfers und Eisens zu zersetzen und in Oxyde zu verwandeln, während das Silbersulfat, dessen Zersetzung eine höhere Temperatur erfordert, sich erhält und mit Wasser ausgezogen wird. Aus dieser Auflösung fällt man das Silber durch Kupfer. Dieses und ähnliche Verfahren nennt man Extraktionsverfahren.

3. In Mexiko und in Südamerika, in Ländern, wo das Brennmaterial selten ist, gewinnt man das Silber mittels Quecksilber aus den Erzen in der Kälte durch das sogenannte Amalgamationsverfahren.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene rohe Silber wird durch Feinbrennen gereinigt. Dies geschieht durch eine Art Abtreibung, indem das unreine Silber mit der 10- bis 20 fachen Menge Blei zusammengeschmolzen und nun abgetrieben wird, wobei das Silber nahezu völlig rein als Feinsilber zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Silber besitzt die weisseste Farbe und den stärksten Glanz von allen Metalle. Es hat das V.-G. 10,5, ist weicher als Kupfer, aber härter als Gold und nach dem Golde das hämmerbarste und duktilste Metall. Das Silber schmilzt bei 1000°, absorbiert im geschmolzenen Zustande Sauerstoff und zeigt die Erscheinung des Spratzens wie das Kupfer. Das Silber bleibt in trockener und feuchter Luft sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Hitze vollkommen blank, nur in schwefelwasserstoffhaltiger Luft läuft es unter Bildung von Silbersulfid gelb bis braun an. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure aber schon in der Kälte und von konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme zu Silbersalzen aufgelöst. Reines (feines) Silber wird ausser zur Anfertigung von Schalen für chemische Zwecke nicht verwendet, da es sehr weich und somit einer raschen Abnutzung unterworfen ist; zu Münzen, Gegenständen des Haushaltes und des Luxus dient stets eine Legierung von Silber mit Kupfer.

Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen.

Silberoxyd, Ag_2O, wird durch Fällung einer Lösung von Silbernitrat mit Natriumlauge als braunes, schweres Pulver erhalten. Es zersetzt sich im Lichte und in schwacher Glühhitze in Silber und Sauerstoff. Übergiesst man es mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit, so verwandelt es sich in eine schwarze höchst explosive Verbindung, Berthollets Knallsilber.

Silberperoxyd, Ag_2O_2, bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber und scheidet sich als schwarze Masse bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen der Silbersalze am positiven Pole ab.

Silbersulfid, Ag_2S, findet sich als Silberglanz. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff.

Silberchlorid oder **Chlorsilber**, $AgCl$, findet sich als Hornsilber (Silberhornerz). Künstlich erhält man es durch Zersetzung eines gelösten Silbersalzes mit Salzsäure oder einem löslichen Metallchlorid als weissen, käsigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher getrocknet ein weisses Pulver liefert. Es ist in Wasser unlöslich, etwas löslich in den Lösungen der Alkalichloride und in konzentrierter Salzsäure, leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit und in den Lösungen von Natriumthiosulfat und Kaliumcyanid. Mit säurehaltigem Wasser übergossen wird das Silberchlorid durch Zink leicht zu Metall reduziert. Am Lichte wird es zersetzt und färbt sich durch teilweise Reduktion zunächst violett und dann schwarz.

Silberbromid, $AgBr$, und **Silberjodid**, AgJ, gleichen in den meisten Beziehungen dem Silberchlorid und werden wie dieses dargestellt.

Silberjodid und in geringerem Grade auch Silberchlorid und -Bromid werden am Lichte zersetzt und besitzen dann die Fähigkeit, fein zerteiltes, metallisches Silber als festhaftende Schicht auf sich niederzuschlagen. Darauf beruht die Anwendung dieser Verbindungen in der Photographie.

Silbernitrat (salpetersaures Silber), $AgNO_3$, wird durch Auflösen von Silber in Salpetersäure dargestellt. Aus der farblosen Lösung erhält man beim Abdampfen grosse, farblose, tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems, welche ätzende Eigenschaften

besitzen. Man kann das Salz auch zur Trockne eindampfen, schmelzen und in einer schmiedeisernen Form in Stängelchen (Höllenstein) giessen. In Wasser ist es sehr leicht löslich und auch Alkohol nimmt es reichlich auf. Salz und Lösungen zersetzen sich unter dem Einfluss des Lichtes, namentlich bei Gegenwart organischer Stoffe, wie Staub u. s. w. Die Lösung des Silbernitrats schwärzt die Haut und alle organischen Stoffe. Das Silbernitrat wird als Höllenstein in der Chirurgie als Ätzmittel angewendet und findet in der Photographie eine sehr ausgedehnte Anwendung. Es wird ausserdem häufig zum Zeichnen der Wäsche benutzt (chemische Tinte oder Merktinte).

Legierungen. Unter den Legierungen des Silbers ist die mit Kupfer die wichtigste. Die Legierungen dieser beiden Metalle sind stets härter als reines Silber, dehnbar, hell klingend, stark glänzend, sehr politurfähig und bei nicht mehr als $^1/_8$ Kupfergehalt noch weiss. Der Silbergehalt oder Feingehalt der Silberlegierungen wird in Tausendsteln ausgedrückt, d. h. es wird angegeben, wie viel Silber in 1000 Tln. der Legierung enthalten ist. So haben z. B. die deutschen Markstücke, die österreichischen Gulden und französischen Fünffrankenstücke einen Feingehalt von $^{900}/_{1000}$, d. h. in 1000 Tln. Mischung sind 900 Tle Silber und 100 Tle. Kupfer enthalten. Zur Verfertigung von Silbergeräten und Schmucksachen verwendet man Legierungen von $^{720}/_{1000}$ bis $^{950}/_{1000}$ Feingehalt, worüber der gesetzliche Stempel Auskunft gibt.

Erkennung. Schwefelwasserstoff bringt in den Lösungen der Silbersalze einen schwarzen Niederschlag hervor, welcher in Ammoniumsulfid unlöslich ist, aber durch kochende Salpetersäure leicht in Silbernitrat verwandelt wird. Salzsäure und lösliche Chloride erzeugen einen weissen käsigen Niederschlag von Silberchlorid, der sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber sehr leicht und vollständig in Ammoniak löst. (Unterschied von den Merkuro- und Bleisalzen.) Vor dem Lötrohre auf Kohle erhitzt, geben die Silberverbindungen ein geschmeidiges, glänzendes Metallkorn.

Gold. Aurum. Au''' = 196,7.

Vorkommen. Das Gold findet sich meistens gediegen, häufig mit Silber (1—35 Proz.) legiert, in manchen Gesteinen, namentlich im Quarz, fein eingesprengt, oder in den Verwitterungsprodukten derselben, im angeschwemmten Lande und im Flusssand, besonders am Ural, in Mexiko und Kalifornien. In kleinen Mengen findet sich das Gold in vielen Silber-, Blei- und Kupfererzen.

Gewinnung. Die goldführenden Quarzmassen werden gepocht und die leichteren Quarzteilchen abgeschlämmt. Aus dem goldhaltigen Schuttlande und Sande gewinnt man das Gold eben-

falls durch Waschen. Das erhaltene Waschgold schmilzt man in Tiegeln ein, oder, wenn die Trennung des Goldes von den begleitenden Stoffen wegen der Kleinheit seiner Teilchen nicht vollständig gelingt, reibt man es auf Mühlen anhaltend mit Wasser und Quecksilber und unterwirft das gebildete Amalgam zur Trennung des Quecksilbers vom Golde der Destillation.

Aus goldhaltigem Silber, welches sich in der Natur findet oder aus Silber, Kupfer- und Bleierzen gewonnen wird, scheidet man das Gold durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei das Silber in Sulfat übergeführt wird, während das Gold nicht angegriffen wird. Aus der vom Golde abgegossenen Lösung des Silbersulfats wird das Silber durch hineingelegtes Kupfer gefällt, wobei Kupfervitriol als Nebenprodukt gewonnen wird. Man nennt dieses Verfahren das Affinieren des Goldes.

Eigenschaften. Das Gold besitzt eine schön gelbe Farbe und einen ausgezeichneten Glanz. Es hat das V.-G. 19,3, ist beinahe so weich wie Blei und unter allen Metallen das hämmerbarste und duktilste. Es schmilzt bei 1100°, erleidet weder an trockener, noch an feuchter Luft bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur Oxydation, wird von Säuren nicht angegriffen, aber von Chlorwasser und Salpetersalzsäure leicht aufgelöst. Die gelbe Lösung enthält Goldchlorid. Das Gold wird seiner Weichheit wegen in reinem Zustande nur selten verwendet. Für Münzen, Geschmeide und Geräte dient in der Regel eine Legierung von Gold mit Silber oder Kupfer.

Es ist wahrscheinlich, dass das Gold das erste den Menschen bekannte Metall war.

Verbindungen. Das Gold bildet zwei Reihen von Verbindungen; in der einen tritt es dreiwertig, in der anderen einwertig auf.

Goldoxydul, Au_2O, erhält man durch Zersetzung von Goldchlorür mittels Alkalihydroxyden als unlösliches tief violett gefärbtes Pulver, welches durch Erhitzen reduziert wird.

Goldsäureanhydrid, Au_2O_3, auch **Goldoxyd** genannt, entsteht beim Erhitzen einer Auflösung von Goldchlorid mit Natriumkarbonat. Es bildet ein dunkelbraunes Pulver, das schon am Lichte und in schwacher Glühhitze in Sauerstoff und Metall zerfällt.

Goldsulfür, Au_2S, und **Goldsulfid**, Au_2S. Leitet man einen Schwefelwasserstoffstrom durch eine kalte Lösung von Goldchlorid, so entsteht ein braungelber Niederschlag von Goldsulfid; erhitzt man die Lösung von Gold-chlorid, so entsteht unter denselben Bedingungen ein Niederschlag von Goldsulfür.

Goldchlorür, AuCl, entsteht beim vorsichtigen Erhitzen des Goldchlorids auf 150°. Es ist ein blassgelbes, im Wasser unlösliches Pulver.

Goldchlorid, $AuCl_3$, stellt man durch Auflösen von Gold in Salpetersalzsäure dar. Die zur Trockne eingedampfte Flüssigkeit liefert eine gelbbraune krystallinische, zerfliessliche Masse, die in Wasser mit gelbroter Farbe und auch in Alkohol und Äther löslich ist. Aus der Lösung wird durch die meisten reduzierenden Agentien, wie z. B. durch Eisensulfat oder Oxalsäure, das Gold als braunes Pulver gefällt. Mit Metallchloriden verbindet es sich zu Doppelsalzen, von denen das Natriumgoldchlorid, $NaAuCl_4 \cdot 2$ aq. in der Glas- und Porzellanmalerei als Färbemittel für Purpur- bis Rosenrot, sowie in der Photographie Anwendung findet.

Goldpurpur oder **Cassius-Purpur** erhält man durch Fällen einer sehr verdünnten Lösung von Goldchlorid mit einem Gemenge von Zinnchlorür und Zinnchlorid. Es stellt ein purpurrotes bis graubraunes, beim Reiben und Drücken Goldglanz annehmendes Pulver dar, dessen Zusammensetzung nicht mit Sicherheit ermittelt ist.

Legierungen. Das Gold wird besonders mit Kupfer oder Silber oder mit beiden Metallen zugleich legiert. Diese Legierungen besitzen fast die Geschmeidigkeit des Goldes, sind aber härter und leichter schmelzbar als dieses Metall. Kupfer erzeugt nach seiner Menge hochgelbe bis rote, Silber blassgelbe bis weisse Legierungen. Der Goldgehalt oder Feingehalt der Goldlegierungen wird wie beim Silber in Tausendsteln angegeben; der Feingehalt der neueren Goldmünzen ist $^{900}/_{1000}$, d. h. in 1000 Tln. Legierung sind 900 Tle. Gold enthalten. Zu Goldwaren werden Legierungen von $^{580}/_{1000}$ bis $^{900}/_{1000}$ Feingehalt verwendet.

Erkennung. In Lösungen kommt das Gold fast stets als Chlorid vor. Schwefelwasserstoff bringt in diesen Lösungen einen braunschwarzen Niederschlag hervor, welcher in Ammoniumsulfid löslich, in Salz- und Salpetersäure aber unlöslich ist. Zinnchlorür fällt die Goldsalze. Sind die Lösungen verdünnt und enthält das Zinnchlorür etwas Zinnchlorid, so nimmt der Niederschlag eine schöne Purpurfarbe an (Cassius-Goldpurpur). Ferrosulfat reduzirt die Goldsalze und scheidet metallisches Gold in Gestalt eines braunen Pulvers ab.

Platin und Platinmetalle.

Platin. $Pt^{IV} = 194{,}3$.

Das Platin findet sich nur gediegen, aber nie rein, sondern legiert mit Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium und Ruthenium, welche Metalle wegen ihrer Ähnlichkeit mit Platin den gemeinschaftlichen Namen Platinmetalle erhalten haben. Die er-

wähnten Legierungen führen den Namen Platinerze und finden sich in grösseren und kleineren metallischen stahlgrauen bis platingrauen Körnern, meistens im aufgeschwemmten Lande und in dem Sande der Flüsse in Südamerika und am Ural.

Um aus den Platinerzen das Platin zu gewinnen, werden sie mit Salpetersalzsäure gekocht und die Lösung eingedampft. Der dabei erhaltene Rückstand wird, um Palladium und Iridium in Dichloride zu verwandeln, auf 150° erhitzt und mit Wasser wieder aufgenommen. In der mit Salzsäure sauer gemachten Lösung entsteht durch Salmiak ein Niederschlag von reinem Platinsalmiak, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht wird, wobei unter Abscheidung von Ammoniak, Chlor und Chlorwasserstoff metallisches Platin zurückbleibt.

Das Platin hat eine grauweisse Farbe, starken Glanz, ist sehr hämmerbar, duktil und zähe, und im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar. V.-G. = 21,2. In der Flamme des Knallgasgebläses oder in mit Hilfe von Sauerstoff verbranntem Leuchtgas schmilzt es leicht; in der Weissglut ist es wie das Eisen schweissbar. Durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid erhält man das Metall in sehr porösem, schwammförmigen Zustande als Platinschwamm; noch feiner verteilt, bildet es das Platinschwarz (Platinmohr). Platin hat die Eigenschaft, Gase und Dämpfe auf seiner Oberfläche reichlich zu verdichten und dadurch häufig zu chemischen Verbindungen Veranlassung zu geben. Schon im kompakten Zustande, als Draht oder Blech, äussert es eine solche Wirksamkeit, die aber weit kräftiger bei dem Platinschwamm und Platinschwarz hervortritt, weil dieselben ihrer Porosität wegen eine viel grössere Oberfläche besitzen, als eine gleiche Quantität Draht oder Blech. Das Platin verändert sich an der Luft und auch in der Hitze nicht, ist unlöslich in Säuren und kalter Salpetersalzsäure, löst sich aber in heisser Salpetersalzsäure. Es wird von schmelzenden Alkalihydroxyden und schmelzendem Salpeter oxydiert.

Das Platin wird wegen seiner grossen Widerstandsfähigkeit gegen die gewöhnlichen Agentien und wegen seiner Schwerschmelzbarkeit zu Gefässen für die Behandlung von Säuren, zum Schmelzen, Glühen u. dgl. verarbeitet. Bei deren Gebrauch ist jedoch darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Platin von schmelzenden Hydroxyden, Sulfiden, Nitraten und Cyaniden der Alkalien etwas angegriffen wird, dass es mit Phosphor und den meisten Metallen leicht schmelzbare Verbindungen bildet und dass diese Stoffe bei Gegenwart von Platin teilweise leichter

als sonst aus ihren Verbindungen abgeschieden werden. In der Form von Platinschwamm und Platinmohr benutzt man es zur Vereinigung von Gasen.

Das Platin wurde 1752 von Wollaston und Scheffer als eigentümliches Metall erkannt und beschrieben.

Verbindungen.

Die Verbindungen mit Sauerstoff, Platinoxydul, PtO, und Platinoxyd, PtO_2, und die entsprechenden Hydroxyde sind im reinem Zustande wenig gekannt. Beim Erhitzen verlieren sie leicht ihren Sauerstoff.

Platinchlorür oder **Platinochlorid**, $PtCl_2$, wird durch gelindes Erhitzen von Platinchlorwasserstoff als dunkelblau-grünes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure lösliches Pulver erhalten.

Platinchlorid oder **Platinichlorid**, $PtCl_4$, entsteht beim Auflösen von Platin in Salpetersalzsäure. Wird die gelbrote Lösung verdampft, so erhält man Platinchlorwasserstoff oder Platiniwasserstoffchlorid, PtH_2Cl_6, welche Verbindung gewöhnlich Platinchlorid genannt wird, sie krystallisiert mit 6 aq. in braunroten, sehr zerfliesslichen Krystallen, welche sich in Wasser mit schön rotgelber Farbe lösen. Das Platinchlorid bildet mit den Chloriden des Kaliums und Ammoniums fast unlösliche Doppelsalze und beruht darauf die Anwendung des Platinchlorids als Reagens auf Kalium- und Ammoniumverbindungen.

Erkennung. Schwefelwasserstoff bringt in sauren und neutralen Platinlösungen einen braunen, beim Erhitzen schwarzbraunen Niederschlag hervor, welcher in Ammoniumsulfid löslich, in Salz- und Salpetersäure aber unlöslich ist. Ammoniumsulfid bewirkt sofort eine schwarzbraune Fällung. Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid bewirken in nicht allzu verdünnten Lösungen von Platinverbindungen krystallinische orangegelbe Niederschläge von Kalium- oder Ammonium-Platinchlorid.

Die Atomgewichte und Volumgewichte von je drei Platinmetallen sind sich nahezu gleich:

	A.-G.	V.-G.		A.-G.	V.-G.
Ruthenium, Ru^{IV}	= 101,4,	12,3;	**Osmium**, Os^{IV}	= 191,0,	22,4;
Rhodium, Rh^{IV}	= 102,7,	12,1;	**Iridium**, Ir^{IV}	= 192,3,	22,3;
Palladium, Pd^{IV}	= 106,4,	11,4;	**Platin**, Pt^{IV}	= 194,3,	21,2.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen aber nicht die drei Metalle einer Gruppe die grösste Ähnlichkeit, sondern je ein Metall der ersten und das ihm gegenüberstehende der zweiten Gruppe stehen sich am nächsten und bilden die meisten gleichartig konstituierten Verbindungen.

Mineralogie.

Mineralien heissen diejenigen unorganischen Naturkörper, welche die feste Masse unseres Erdkörpers bilden. Dieselben sind, mit dem blossen Auge besehen, entweder durch und durch gleichartig, einfache Mineralien oder Mineralien im engeren Sinne, oder aus verschiedenen innig miteinander verbundenen Teilchen zusammengesetzt, gemengte Mineralien oder Mineralgemenge. Feldspat, Quarz, Glimmer z. B. sind einfache Mineralien, aber der aus ihnen zusammengesetzte Granit ist ein Mineralgemenge. Grössere Massen einfacher oder zusammengesetzter Mineralien führen den Namen Gebirgsart, Felsart, oder Gestein.

Die Lehre von den Mineralien heisst Mineralogie. Sie zerfällt in folgende Zweige:

1. Oryktognosie oder Mineralogie im engeren Sinne, welche die einfachen Mineralien und zwar nur an sich oder unter solchen Verhältnissen, welche zu ihrer Bestimmung und Unterscheidung dienen, betrachtet.

2. Geognosie oder Gesteinslehre, welche sich mit den Gebirgsarten, den einfachen sowohl als den gemengten, den Lagerungsverhältnissen und den relativen Beziehungen derselben zu einander und zu dem gesamten Erdkörper beschäftigt.

3. Geologie, welche von der Entstehung der Erde (der Geschichte derselben) handelt und den Zusammenhang aller der Veränderungen, welche dieselbe im Laufe von Millionen von Jahren erfahren hat und noch gegenwärtig erfährt, nachzuweisen bemüht ist.

A. Von den physikalischen Eigenschaften.

I. Äussere Formen der Mineralien.

Der bei weitem grösste Teil der Mineralien tritt in der Form von Krystallen auf. Krystallisiert oder ein Krystall heisst ein Körper, wenn er eine bestimmte, durch das Wesen des ihn

zusammensetzenden Stoffes bedingte, regelmässige Form besitzt, umgrenzt von ebenen, in bestimmten, konstanten Winkeln zusammentreffenden Flächen. Amorph oder gestaltlos, d. h. ohne alle gesetzmässige Form sind alle Flüssigkeiten und luftförmigen Körper, und von den festen Körpern alle diejenigen, deren Form keine Wesentlichkeit und Gesetzmässigkeit besitzen. Schwefelkies, Diamant sind Beispiele von krystallisierten, Opal, Anthracit von amorphen Mineralien.

An jedem Krystalle sehen wir Flächen, Kanten und Ecken. Man nennt sie Begrenzungsstücke des Krystalls. — Die Flächen unterscheidet man nach der Zahl ihrer Seiten in Dreiecke, Vierecke und Vielecke (Fünf-, Sechs-, Acht- und Zwölfecke), die Ecken nach der Zahl der zusammenstossenden Flächen in dreiflächige, vierflächige, sechsflächige u. s. w. und nach der Art der Kanten in einerlei- oder gleichkantige, zweierlei- und dreierlei-kantige.

In jedem Krystalle nimmt man gerade Linien oder Axen an, welche durch den Mittelpunkt des Krystalls gehend gedacht werden und in der Spitze von zwei einander gegenüber stehenden Ecken oder in der Mitte zweier Flächen oder Kanten endigen. Die Begrenzungsstücke sind um die Achsen stets regelmässig verteilt.

Zur Bestimmung der Krystallgestalten werden dieselben in eine solche Lage gebracht, dass eine bestimmte Achse, welche man die Hauptachse nennt, senkrecht steht und eine der übrigen Achsen, welche als Nebenachsen bezeichnet werden, gegen den Beobachter gerichtet ist.

Krystallfiguren, welche von lauter gleichartigen Flächen gebildet werden, nennt man einfache Formen, solche, welche aus ungleichartigen Flächen sich zusammensetzen, zusammengesetzte Formen oder Kombinationen. Die letzteren werden erkannt und damit die Kombination entwickelt, wenn man der Reihe nach die gleichartigen Flächen so vergrössert denkt, dass sie zum Durchschnitt kommen und alle übrigen verdrängt werden. Eine Kombination von zweierlei Flächen besteht also auch aus zwei Gestalten und heisst eine zweizählige, eine von dreierlei Flächen enthält drei Gestalten und heisst dreizählig u. s. w.

Die Krystallformen in Fig. 1 und 2 sind einfache Formen, während Fig. 3, welche von zweierlei Flächen (Vierecken und Sechsecken) begrenzt ist, eine zusammengesetzte Form und zwar

Fig. 1.

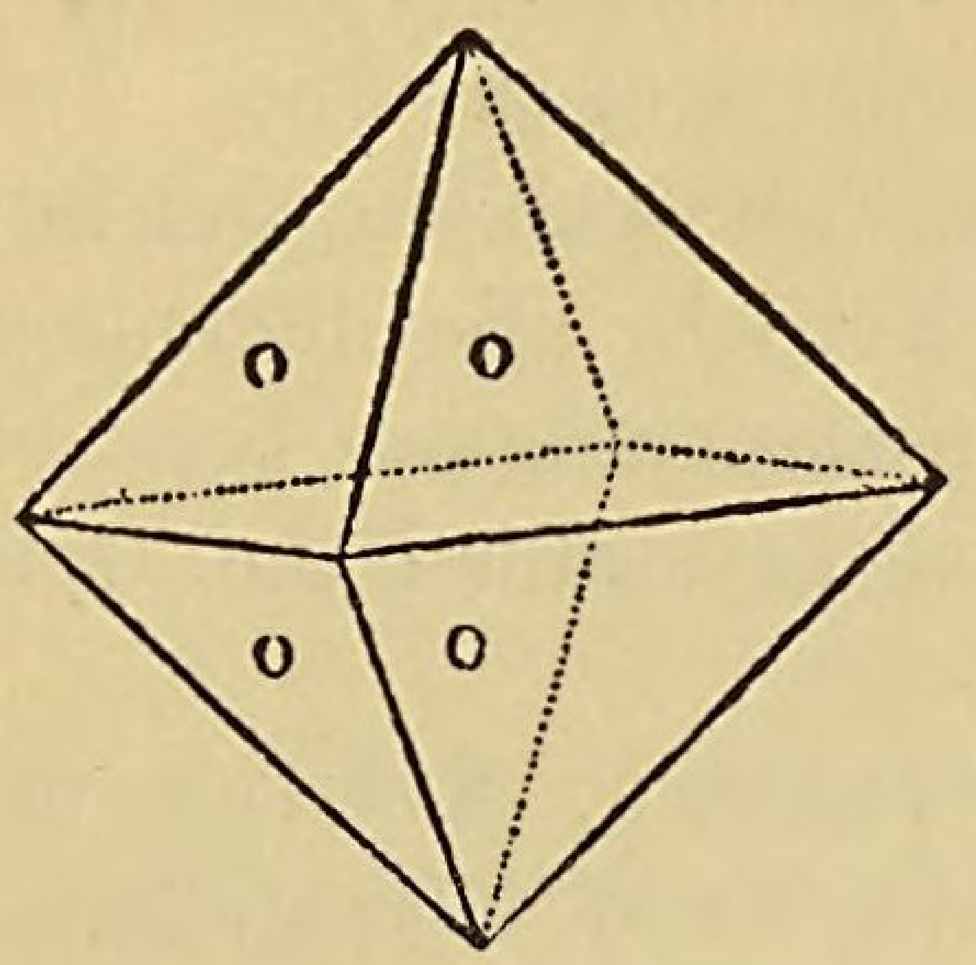


Fig. 2.

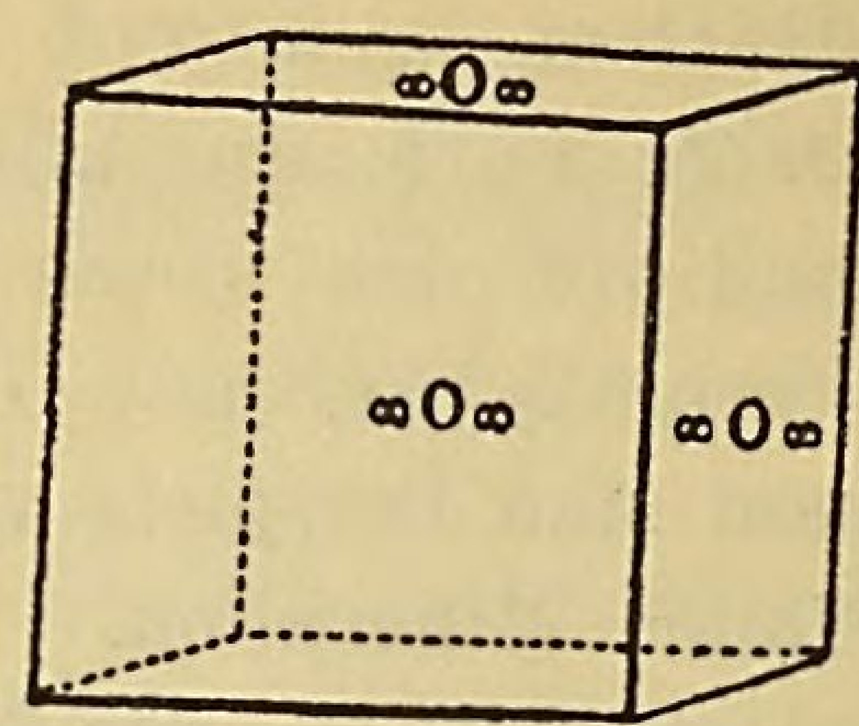
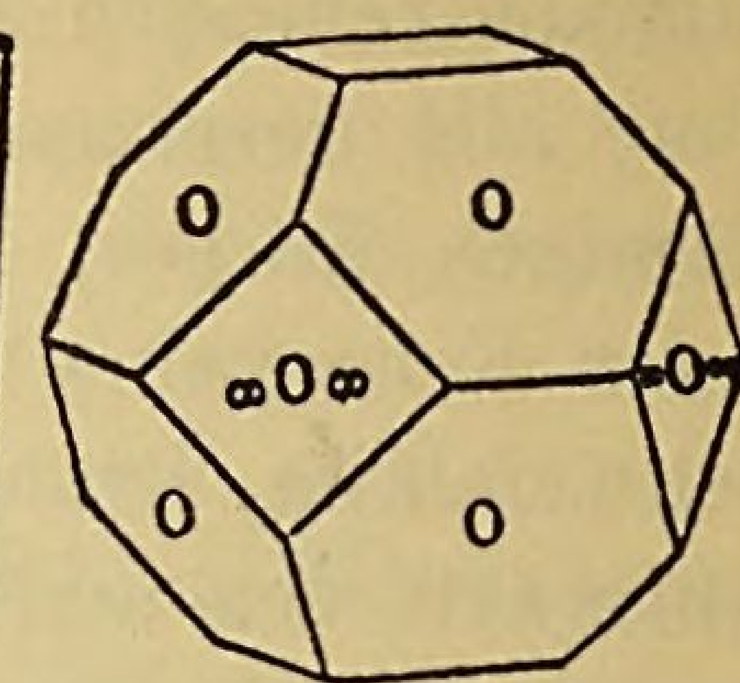


Fig. 3.



eine Kombination aus den Formen Fig. 1 und Fig. 2 ist. Denkt man sich nämlich in dieser Form die acht sechseckigen Flächen vergrössert, bis sie zusammenstossen, so bilden sie die Krystallform Fig. 1, denkt man sich aber die sechs viereckigen Flächen bis zum Verschwinden der sechseckigen Flächen vergrössert, so entsteht die Krystallform Fig. 2.

Die zusammengesetzten Formen entstehen aus den einfachen, wenn man sich zwei oder mehrere einfache Formen so vereinigt denkt, dass statt der Kanten und Ecken der einen zum Teil die Flächen der anderen zum Vorschein kommen, so dass die Ecken und Kanten jener in Flächen dieser umgeändert erscheinen. Solche Flächen heissen dann *Abänderungsflächen*. Man geht hierbei immer von derjenigen Form aus, deren Flächen in der Kombination vorherrschen, nennt diese *Grundform* und bezieht alle übrigen Formen als *abändernde* Formen auf dieselbe. Fig. 3 ist als eine Kombination des regulären Oktaeders (Achtflächners) mit dem Würfel anzusehen. Die Flächen des Oktaeders herrschen hier vor, die Flächen des Würfels dagegen sind untergeordnet. Man nennt also in dieser Kombination das Oktaeder die Grundform, die Würfelflächen die Abänderungsflächen, den umgekehrten Fall stellt ein Würfel dar, dessen Ecken (durch die Flächen des Oktaeders) abgestumpft sind. Fig. 8.

Tritt statt der Kante oder statt der Ecke einer Grundform eine Abänderungsfläche auf, so sagt man, die Kante oder die Ecke sei *abgestumpft* und nennt die neue Fläche *Abstumpfungsfläche*. Treten an einer Kante einer Grundform zwei Abänderungsflächen auf, welche zu den die Kante bildenden Flächen gleiche Neigung haben und der Kante parallel sind, so nennt man die Kante *zugeschärft*, die neuen Flächen *Zuschärfungs-*

flächen. Wird endlich eine Ecke einer Grundform durch eine stumpfere Ecke ersetzt, so heisst diese Veränderung Zuspitzung, die Flächen der stumpferen Ecke Zuspitzungsflächen.

Wenn beim Wachsen der Krystalle neue Flächen auftreten, so geschieht dieses, von zufälligen Unregelmässigkeiten abgesehen, immer in der Weise, dass die ursprünglich vorhandenen Kanten und Ecken, welche ihrer Lage und Beschaffenheit nach einander gleich sind, durch die hinzukommenden Flächen auch in gleicher Weise verändert werden, ferner wird beim Verschwinden der Flächen stets die Regel befolgt, das von den früher vorhandenen Flächen diejenigen, welche untereinander gleich sind, auch zugleich verschwinden. Diese Erscheinung wird das Gesetz der Symmetrie genannt.

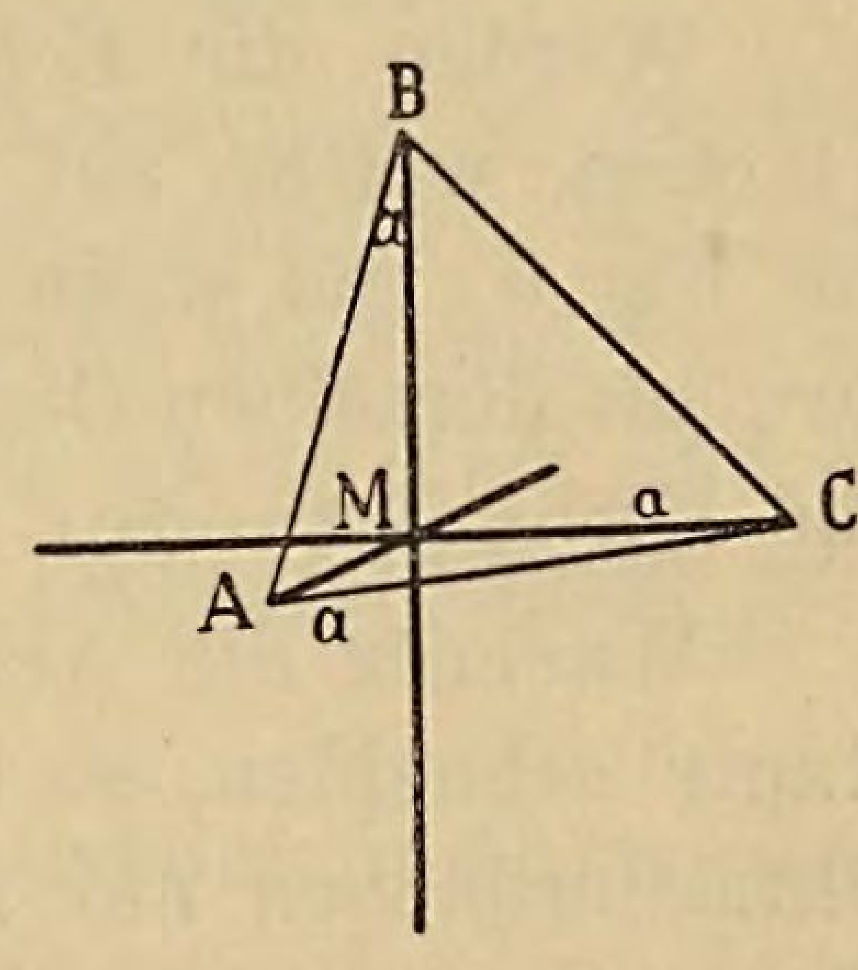
Die Krystallsysteme.

Sämtliche Krystallgestalten lassen sich nach der Anzahl, der gegenseitigen Stellung und den Grössenverhältnissen der Achsen in sechs Gruppen einteilen, welche man Krystallsysteme nennt. Sie sind: das reguläre, das quadratische, das hexagonale, das rhombische, das monokline und das trikline System.

Jedem dieser Systeme entspricht ein bestimmtes Achsensystem und eine bestimmte Grundform, auf welche sich alle zu dem System gehörigen Krystallgestalten beziehen lassen. Die Achsen der von der Grundform abgeleiteten Gestalten stehen zu den gleichnamigen Achsen der Grundform immer in rationalem Verhältniss. Es ist dies das Gesetz der rationalen Achsenverhältnisse. Die Achsenlängen der Grundform werden für die abgeleiteten Gestalten als Einheit angenommen.

Zur Abkürzung in der Beschreibung sind für die verschiedenen Krystallformen gewisse Zeichen ausgedacht worden, welche neben den und anstatt der Namen gebraucht werden. Dazu hat man die Achsenverhältnisse benutzt, indem man bei jeder Fläche angibt, welche Abschnitte oder Parameter dieselbe nach gehöriger Vergrösserung an den Achsen hervorbringt. Für die Grundformen ist ein einfacher Buchstabe gewählt, im regulären System O (von Oktaeder), in den übrigen P (von Pyramide). Für alle übrigen Formen wird einfach durch vor oder hinter diesen Buchstaben zu setzende (bestimmte oder allgemeine) Zahlen — Indices — das für die betreffenden Flächen geänderte Verhältnis der Parameter

Figur 4.



angegeben. Stellt man z. B. das Achsenkreuz (Fig. 4) so, dass eine Achse senkrecht und eine der beiden horizontalen dem Beschauer zugewendet ist, so schneidet die Oktaederfläche A B C die drei Achsen in gleichem Abstande, so dass MA = MB = MC ist. Setzt man MA = 1 oder a, so verhalten sich die von der Oktaederfläche getroffenen Achsenabschnitte (Parameter) wie 1 : 1 : 1 oder a : a : a, und da alle acht Flächen des Oktaeders die drei Achsen in diesem Verhältnis schneiden, so kann man das Oktaeder selbst durch a : a : a (= O) ausdrücken. Bezeichnen wir nun die Oktaederfläche einfach durch den Buchstaben O, so sind die Symbole für die übrigen regulären Formen folgende:

	Parameterverhältnis	Symbol
Oktaeder	1 : 1 : 1	O
Würfel	∞ : 1 : ∞	∞ O ∞
Rhombenzwölfflächner	∞ : 1 : 1	∞ O
Pyramidenwürfel	2 : 1 : ∞	2 O ∞
Pyramidenoktaeder	2 : 1 : 1	2 O
Vierundzwanzigflächner	2 : 1 : 2	2 O 2
Achtundvierzigflächner	3 : 1 : $^3/_2$	3 O $^3/_2$

in welchen Zeichen ∞ soviel als „unendlich" bedeutet.

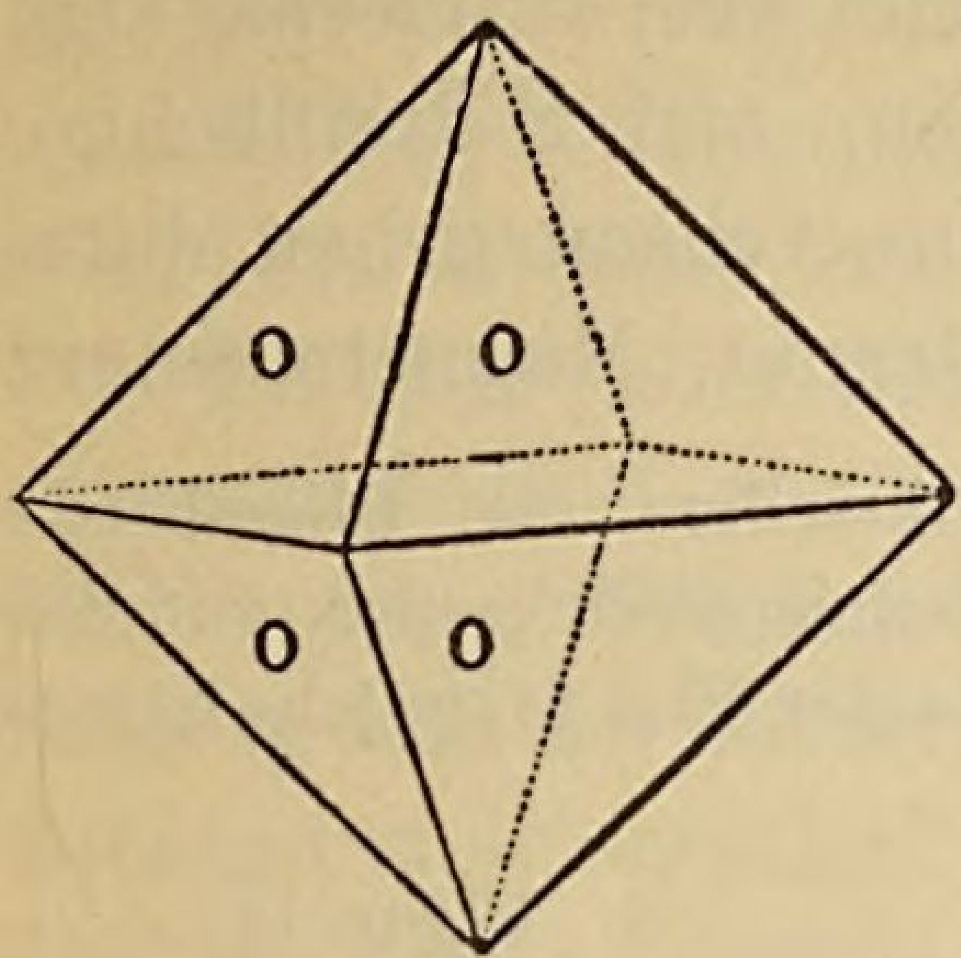
I. **Das reguläre** (tesserale, gleichachsige) **System.** Die Gestalten dieses Systems unterscheiden sich von denen aller übrigen Systeme dadurch, dass sie drei sich rechtwinklig schneidende, gleichlange Achsen haben, deren jede als Hauptachse angesehen werden kann. Die Grundform ist das reguläre Oktaeder. Wir werden zunächst diese Krystallform näher betrachten, und dann aus den an derselben möglichen Veränderungen die übrigen Gestalten des Systems ableiten.

1. Das reguläre Oktaeder oder der Achtflächner, Fig. 5, ist von 8 gleichseitigen Dreiecken begrenzt, hat 12 gleichartige Kanten und 6 gleichartige Ecken. Die Achsen gehen durch die Ecken. Beispiele von Körpern, die in dieser Form krystallisieren, sind: Alaun, Magneteisenerz, Diamant.

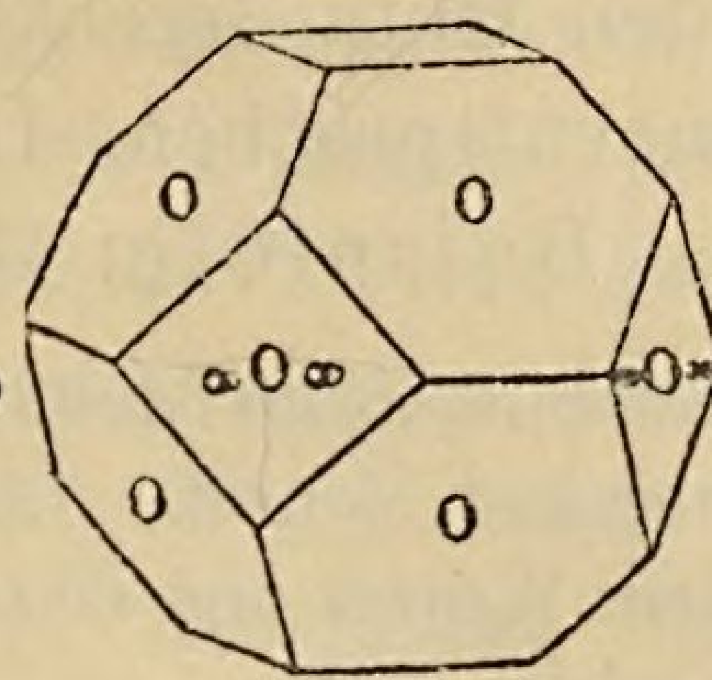
Werden die Ecken des Oktaeders abgestumpft durch Flächen, welche auf den Achsen senkrecht stehen, so entsteht die Fig. 6, und wenn die Abstumpfungsflächen wachsen, bis sich ihre auf derselben Oktaederkante liegenden Eckpunkte berühren, das Kubooktaeder oder der Mittelkrystall, Fig. 7.

Wachsen die Abstumpfungsflächen, bis sie sich in einer Kante schneiden, so entsteht die Form Fig. 8, in welcher die Oktaederflächen nur noch sehr klein sind, und wenn die ersteren

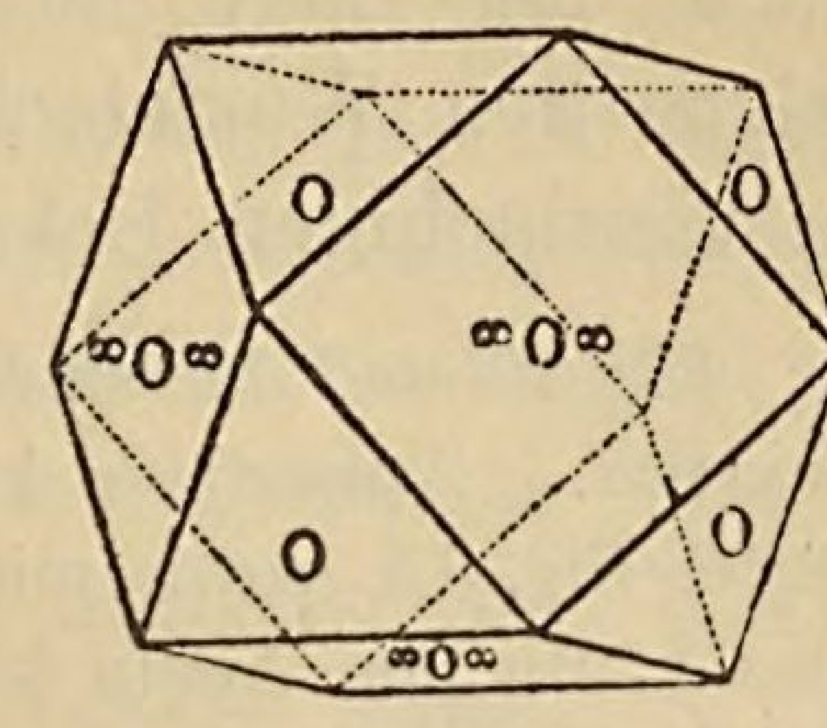
Figur 5.



Figur 6.



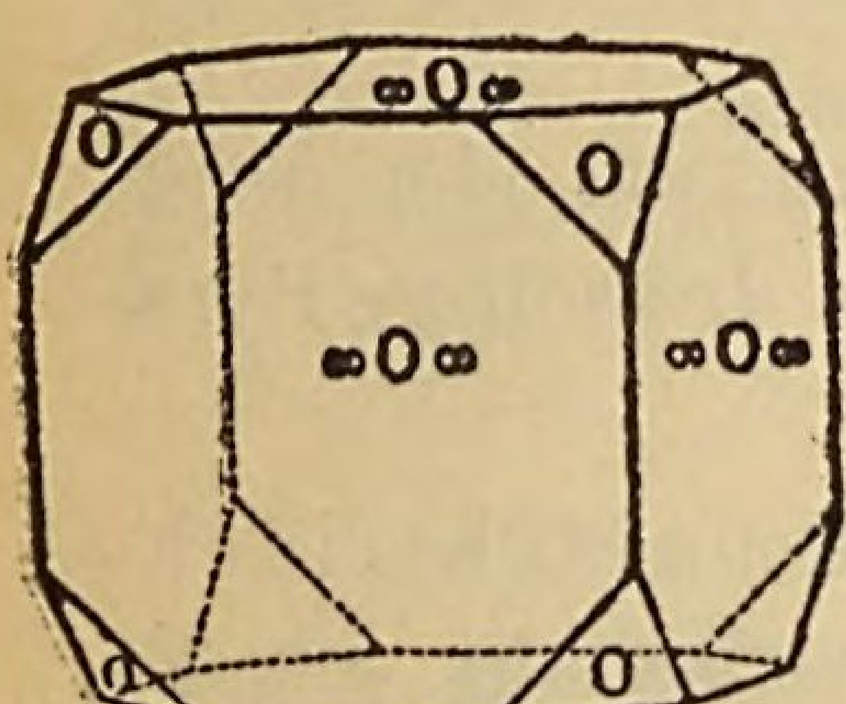
Figur 7.



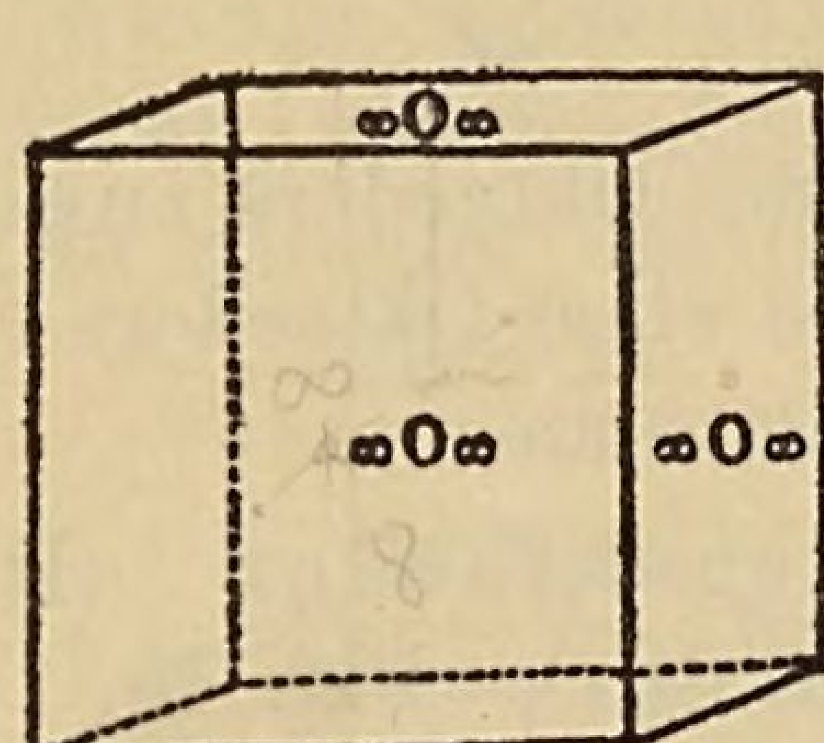
noch grösser werden, so verschwinden die Oktaederflächen endlich ganz und es ensteht:

2. Der W ü r f e l, (H e x a e d e r oder S e c h s f l ä c h n e r), Fig. 9, mit 6 gleichen Quadraten, 12 gleichartigen Kanten und

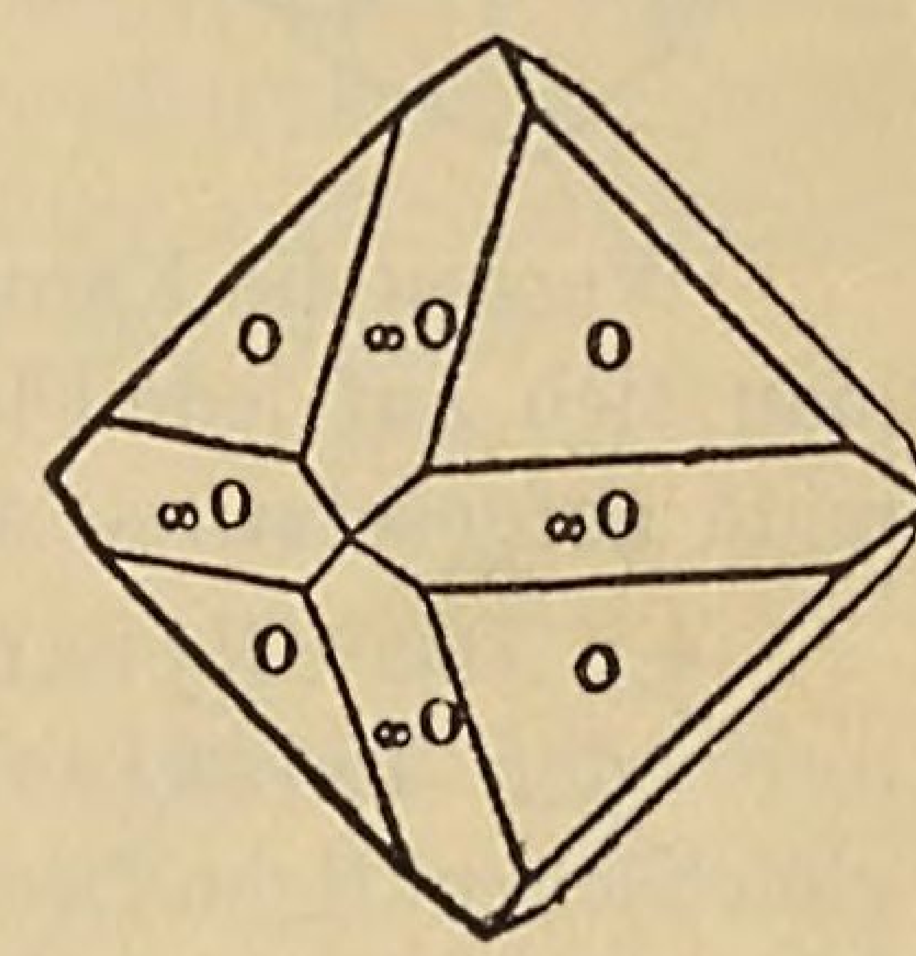
Figur 8.



Figur 9.



Figur 10.



8 dreiflächigen, gleichkantigen Ecken. Die Achsen gehen durch die Mittelpunkte der Flächen. B e i s p i e l e: Steinsalz, Flussspat, Bleiglanz, Schwefelkies.

Die Formen Fig. 6, 7 und 8 sind Kombinationen des Oktaeders mit dem Würfel, in welchen die Oktaederflächen durch die Würfelflächen und die Würfelecken durch die Oktaederflächen abgestumpft erscheinen.

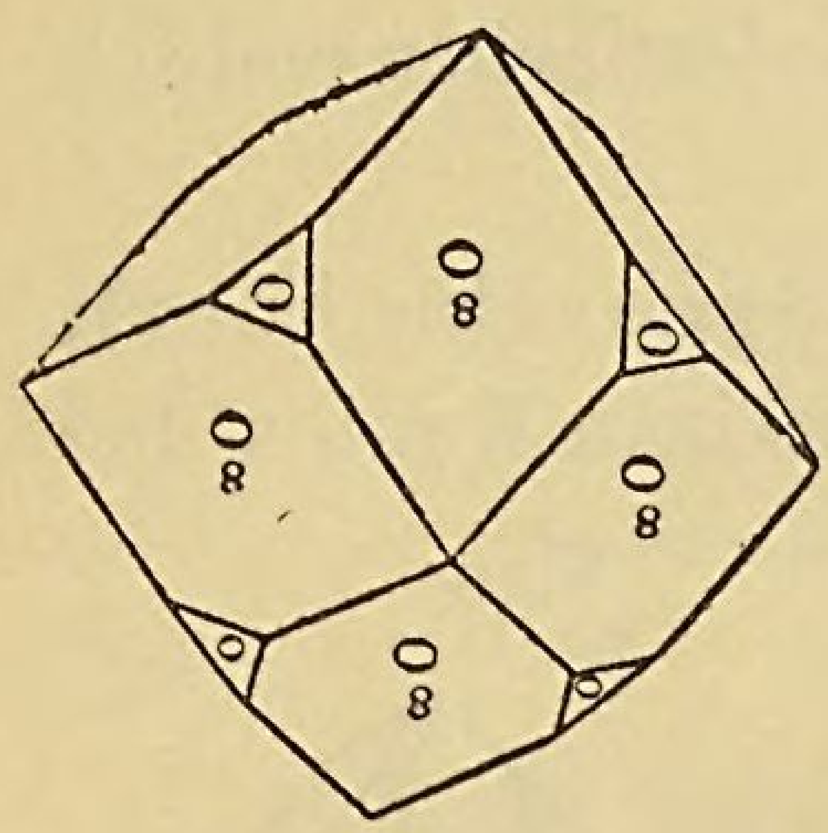
Werden die Kanten des Oktaeders abgestumpft, so entsteht die Form Fig. 10, in welcher der Spinell krystallisiert. Wachsen diese zwölf Abstumpfungsflächen, so entsteht die Form Fig. 11, in welcher die Oktaederflächen nur noch klein sind und erweitern sich die ersteren so, dass die Oktaederflächen ganz verschwinden, so erscheint:

3. Der R h o m b e n z w ö l f f l ä c h n e r (R h o m b e n d o d e k a e d e r) Fig. 12. Es ist von 12 Rhomben (Vierecken mit gleichen Seiten

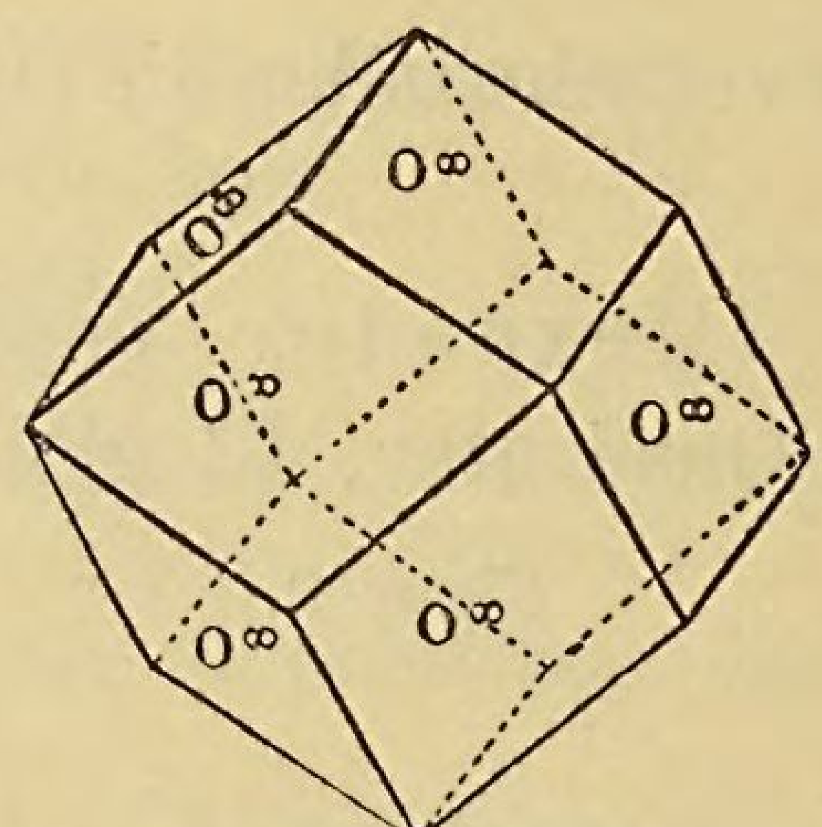
und schiefen Winkeln) begrenzt, hat 24 gleichartige Kanten und 14 Ecken. Letztere sind von zweierlei Art: 6 vierflächige, welche der Lage nach den Oktaederecken, und 8 dreiflächige, welche den Würfelecken entsprechen. Die Achsen gehen durch die vierflächigen Ecken. Beispiele: Granat, Magneteisenerz.

Fig 10 und 11 sind Kombinationen des Oktaeders und Rhombendodekaeders. Ausserdem kombiniert sich das Rhombendodekaeder mit dem Würfel Fig. 13, sowie mit dem Würfel und Oktaeder Fig. 14, welche letztere Form häufig am Alaun beobachtet wird.

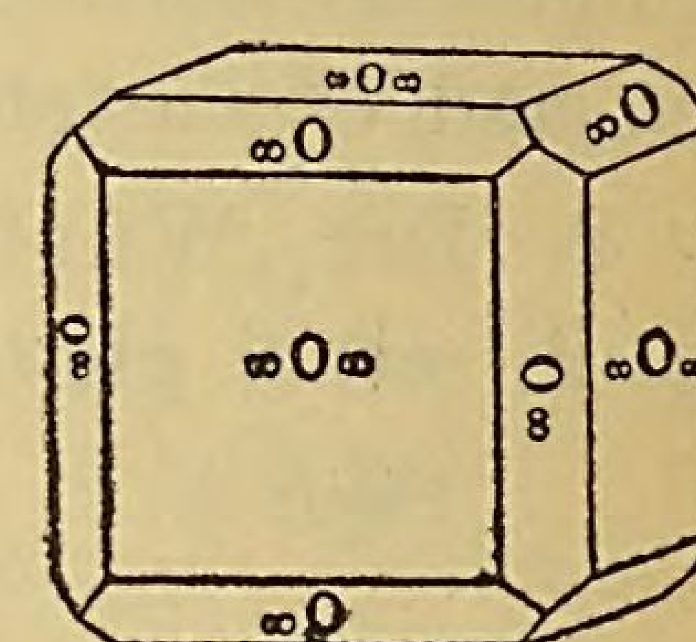
Figur 11.



Figur 12.



Figur 13.

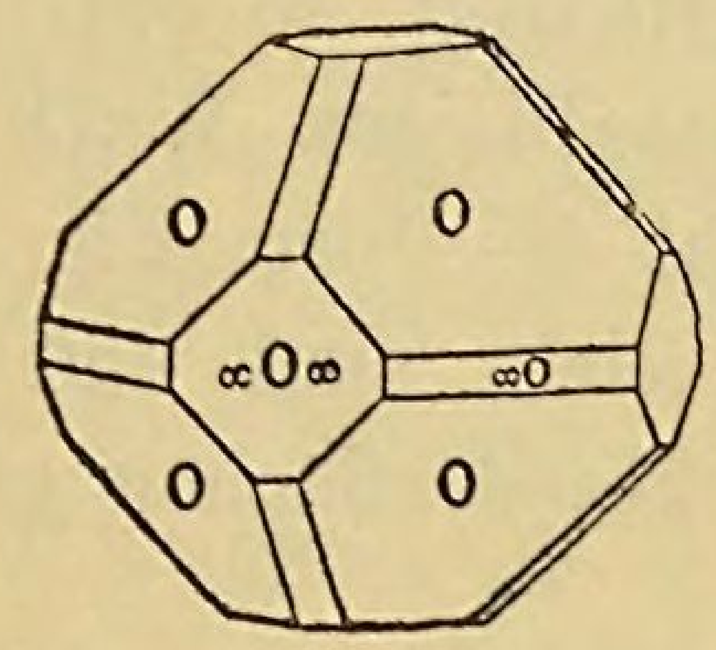


Werden die Kanten des Oktaeders zugeschärft oder denkt man sich auf jede Fläche eines Oktaeders eine dreiseitige Pyramide aufgesetzt, so erhält man

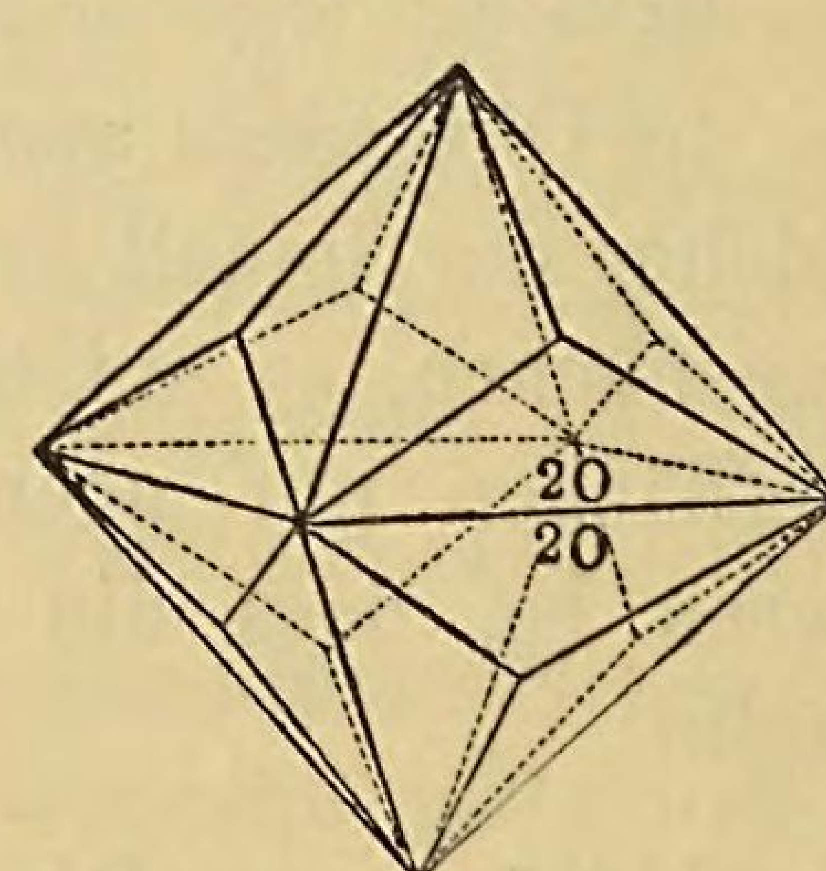
4. Das Pyramidenoktaeder (Dreimalachtflächner oder Triakisoktaeder), Fig. 15. Es besteht aus 24 gleichschenkligen Dreiecken, hat 36 Kanten, 12 längere und 24 kürzere und 14 Ecken: 6 achtflächige zweierleikantige und 8 dreiflächige gleichkantige. Die Achsen gehen durch die achtflächigen Ecken. Es krystallisiert darin mitunter der Diamant.

Werden die Ecken des Oktaeders zugespitzt, so entsteht die Form Fig. 16, welche als eine Kombination des Oktaeders

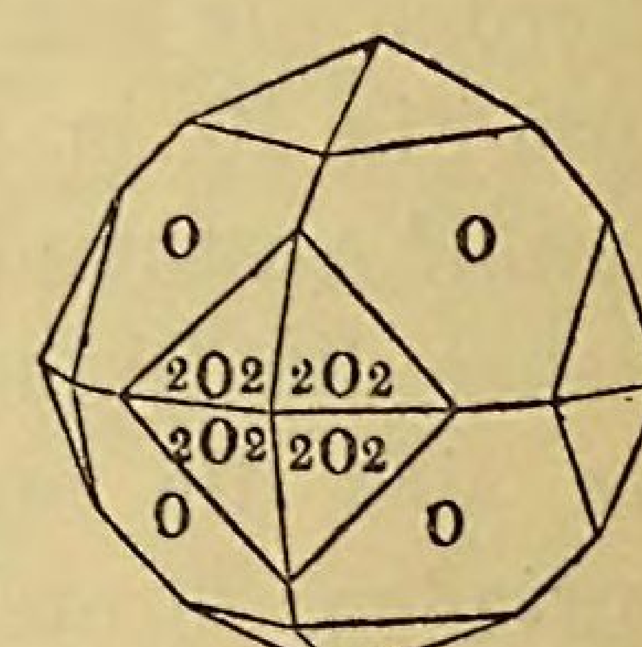
Figur 14.



Figur 15.



Figur 16.



mit der folgenden Form anzusehen ist. Denkt man sich nun die

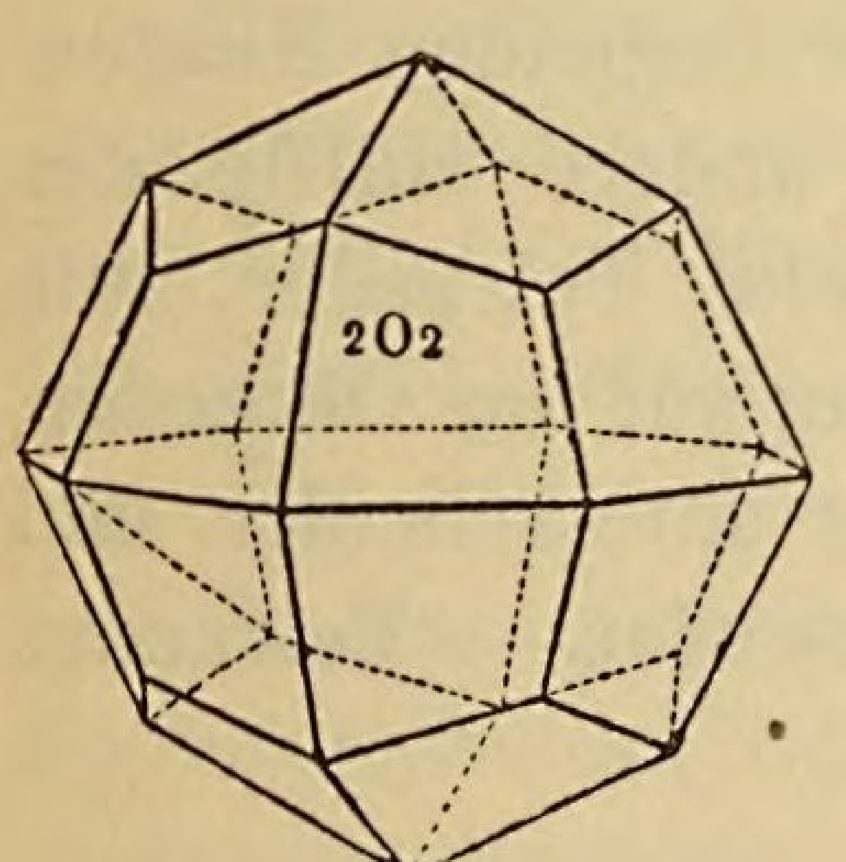
Flächen dieser Pyramiden wachsend bis zum völligen Verschwinden der Oktaederflächen, so entsteht:

5. Der Vierundzwanzigflächner (Ikositetraeder), Fig. 17; dasselbe hat 24 Flächen, 48 Kanten und 26 Ecken. Die Flächen sind Deltoide (Vierecke mit zwei gleichen kürzeren und zwei gleichen längeren Seiten, einem stumpfen und drei spitzen Winkeln). Die Kanten sind zweierlei Art: 24 längere und 24 kürzere; die Ecken sind dreierlei Art: 6 vierflächige gleichkantige, durch welche die Achsen gehen, 8 dreiflächige und 12 vierflächige. Es krystallisiert darin mitunter der Granat.

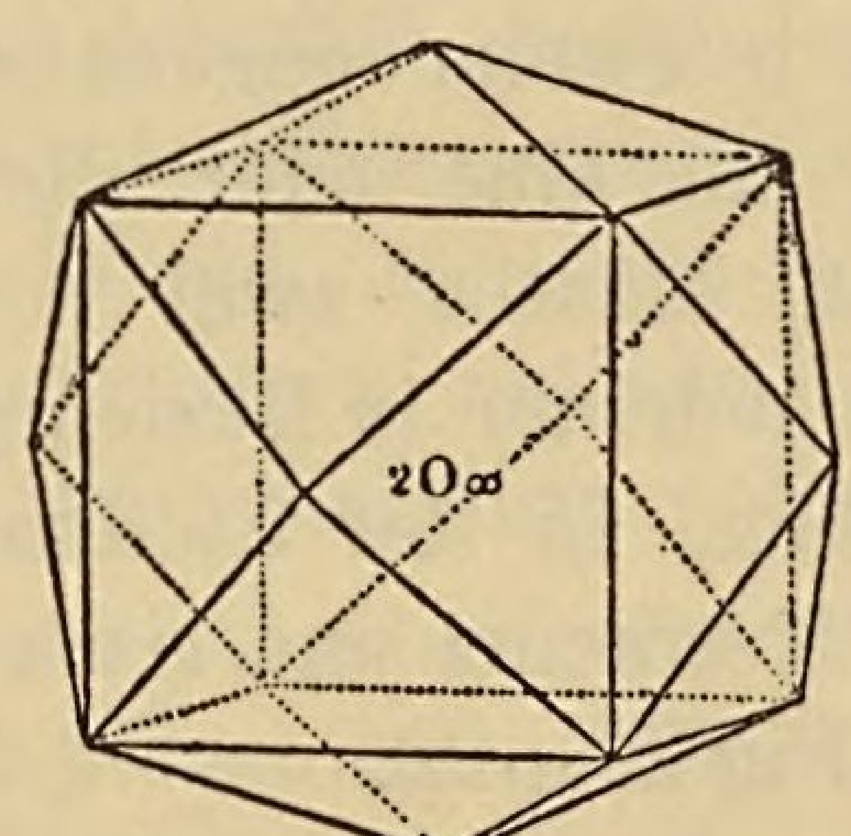
Denkt man sich auf jede Fläche eines Würfels eine Pyramide aufgesetzt, so entsteht:

6. Der Pyramidenwürfel, (Viermal-Sechsflächner oder Tetrakishexaeder), Fig. 18. Er wird begrenzt von 24 gleichschenkligen Dreiecken, hat 36 Kanten; 12 lange und 24 kürzere, und 14 Ecken: 6 vierflächige gleichkantige, durch welche die Achsen gehen, und 8 sechsflächige zweierleikantige. Es krystallisiert darin mitunter das Gold und Kupfer.

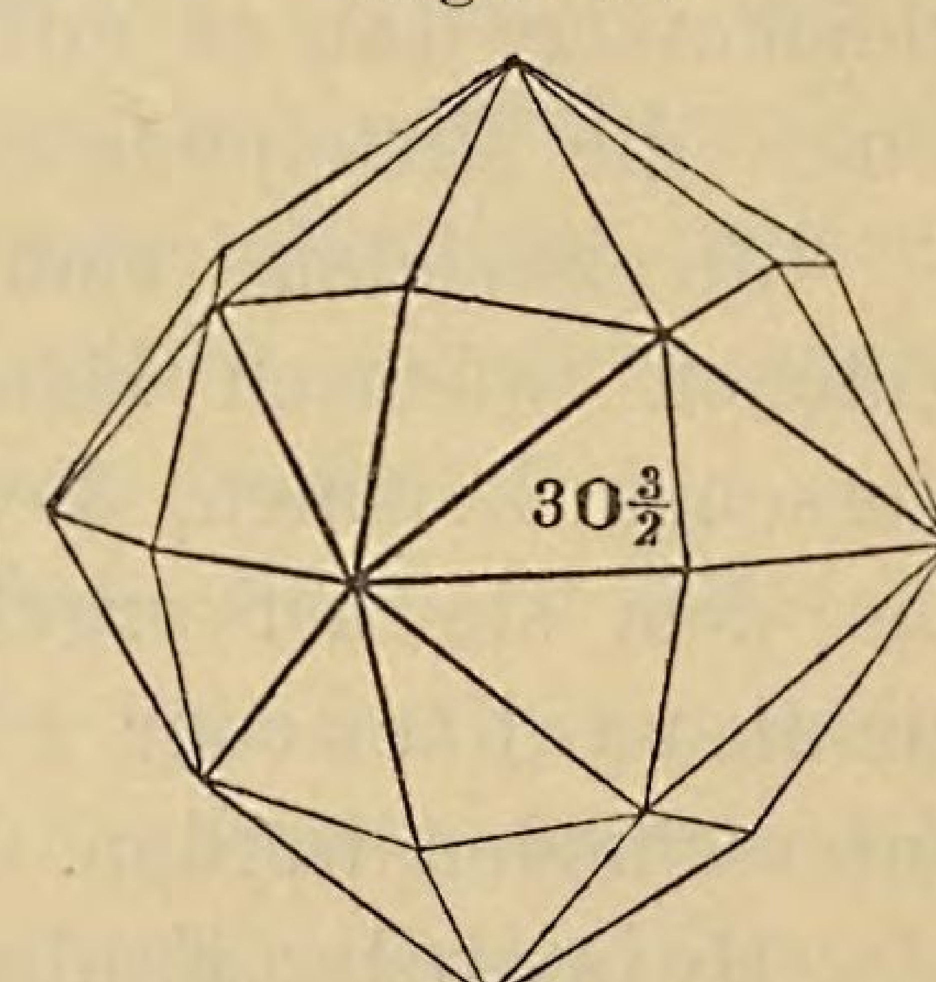
Figur 17.



Figur 18.



Figur 19.



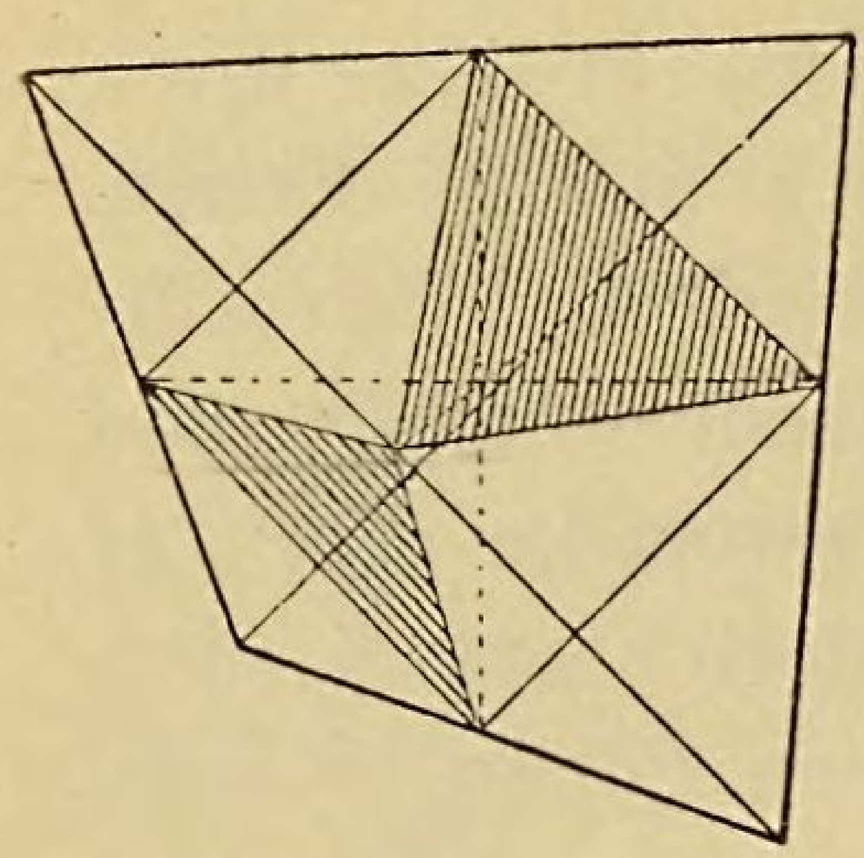
7. Der Achtundvierzigflächner (Hexakisoktaeder), Fig. 19, ist von 48 ungleichseitigen Dreiecken begrenzt, hat 72 Kanten und 26 Ecken. Er gleicht einem Oktaeder, auf dessen Flächen sechsseitige Pyramiden aufgesetzt erscheinen. Es krystallisiert darin der Diamant.

Halbflächner.

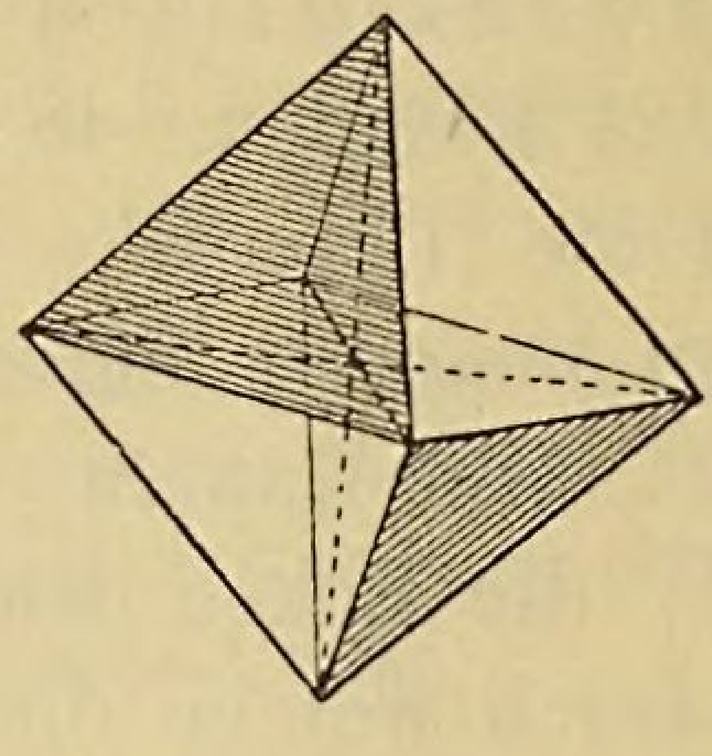
Denkt man sich die abwechselnden Flächen einer Krystallgestalt — d. h. diejenigen Flächen, welche man erhält, wenn man von einer ausgehend, immer die je nächste darangrenzende überspringt — so wachsend, dass sie einander schneiden, dass

Figur 20.

\+

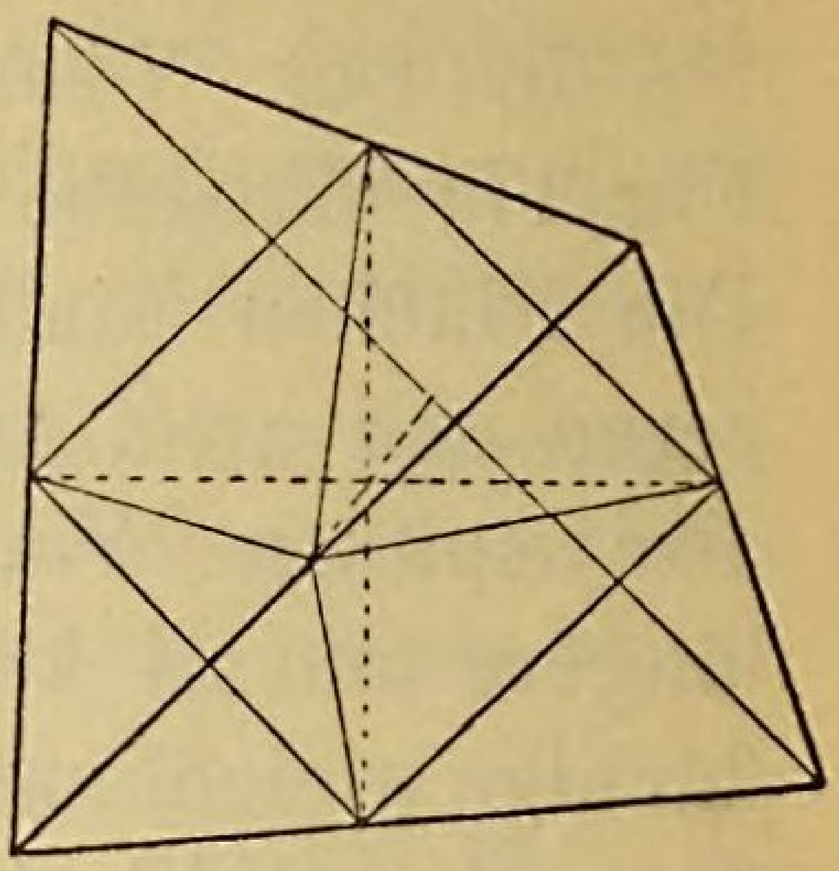


Figur 21.



Figur 22.

—



also die dazwischen liegenden Flächen ganz verschwinden, so entsteht eine Form, welche nur von halb so viel, aber grösseren Flächen begrenzt ist, als die ursprüngliche Krystallform. Solche Krystalle heissen Halbflächner oder Hemieder, die zu ihnen gehörigen, von der vollen Anzahl der Flächen begrenzten aber Ganzflächner oder Holoeder.

Werden z. B. am Oktaeder, Fig. 21 die abwechselnden Flächen zum Verschwinden der übrigen vergrössert, so entsteht:

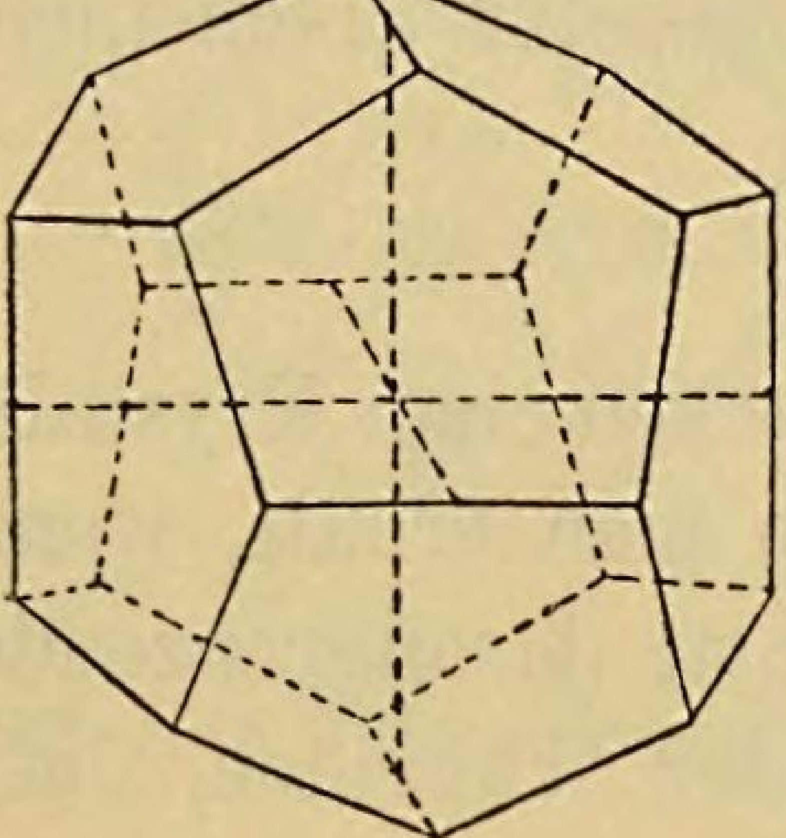
8. das reguläre Tetraeder oder der Vierflächner, Fig. 20. Es ist von 4 gleichseitigen Dreiecken begrenzt, hat 6 gleichartige Kanten und 4 gleichartige Ecken. Die Achsen gehen durch die Mittelpunkte je zweier gegenüber liegenden Kanten.

Je nachdem man die eine oder die andere Hälfte der Flächen wachsen lässt, müssen zwei solche Tetraeder zum Vorschein kommen, die sich nur in Beziehung auf das Oktaeder, aus dem sie hervorgehen, in der Stellung unterscheiden und die als rechtes oder + Tetraeder und linkes oder — Tetraeder unterschieden werden. Fig 20—22.

Beispiele: Fahlerz, Blende.

9. Das Pentagondodekaeder, Fig. 23, ist der Halbflächner des Pyramidenwürfels, aus dem es durch Wachsen der abwechselnden Flächen entsteht. Es ist von 12 Fünfecken begrenzt, welche 4 gleiche Seiten und eine einzelne von diesen verschiedene (meistens grössere) haben, hat 30 Kanten und 20 Ecken. Die Kanten sind von zweierlei Art: 6 fallen mit den einzelnen Seiten der Fünfecke zusammen und durch diese gehen die Achsen, die übrigen 24 entsprechen den übrigen gleichen

Figur 23.



Seiten. Die Ecken sind ebenfalls von zweierlei Art: 8 sind dreiflächig gleichkantig und 12 dreiflächig zweierlei kantig. Beispiele: Schwefelkies, Glanzkobalt.

In derselben Weise lässt sich dadurch, dass immer die Flächen der dreiflächigen Ecken abwechselnd wachsen und verschwinden aus dem Vierundzwanzigflächner, 10. das Pyramidentetraeder (Triakistetraeder) und aus dem Pyramidenoktaeder, 11. das Deltoiddodekaeder ableiten.

II. **Das quadratische** (tetragonale, zwei- und einachsige) **System.** Die Krystalle dieses Systems haben drei, unter rechten Winkeln sich schneidende Achsen, und zwar zwei gleiche (Nebenachsen) und eine ungleiche (Hauptachse), welche kürzer oder länger sein kann als die Nebenachsen.

Die Flächen, Kanten und Ecken bekommen (hier und in allen folgenden Krystallsystemen) je nach ihrer Lage zur Hauptachse besondere Benennungen. Flächen, in welchen die Hauptachse endigt, heissen Endflächen, auch basische Flächen, solche Kanten Endkanten und solche Ecken Scheitelecken. Flächen und Kanten, welche die Scheitelecken bilden, also in ihnen zusammenstossen, heissen Scheitelflächen und Scheitelkanten. Flächen und Kanten, welche der Hauptachse parallel liegen heissen Seitenflächen und Seitenkanten. Kanten, welche der Hauptachse nicht parallel liegen, sie bei gedachter Verlängerung auch nicht schneiden (wie die Scheitelkanten), heissen Randkanten, und Ecken, in welchen (nebst anderen) solche Randkanten zusammenstossen, heissen Randecken.

Die einfachste, als Grundform geltende Form ist hier:

1. Das Quadratoktaeder oder die Quadratpyramide. Es unterscheidet sich jedoch das quadratische System (sowie alle folgenden Systeme) dadurch von dem vorausgehenden System, dass es als Grundform nicht eine einzige Gestalt hat, dass also nicht eine einzige Quadratpyramide als Grundgestalt für alle Stoffe gilt, welche in diesem Systeme krystallisieren, sondern dass die Zahl der Quadratpyramiden, welche Grundgestalten sein können, unendlich ist, und dass für verschiedene Mineralspezies in der Regel verschiedene Grundformen aufgestellt werden müssen. Fig. 24 stellt ein Quadratoktaeder mit kürzerer, Fig. 25 ein Quadratoktaeder mit längerer Hauptachse dar.

Das Quadratoktaeder ist von 8 gleichschenkeligen Dreiecken begrenzt, hat 12 Kanten und 6 Ecken. Von den Kanten sind

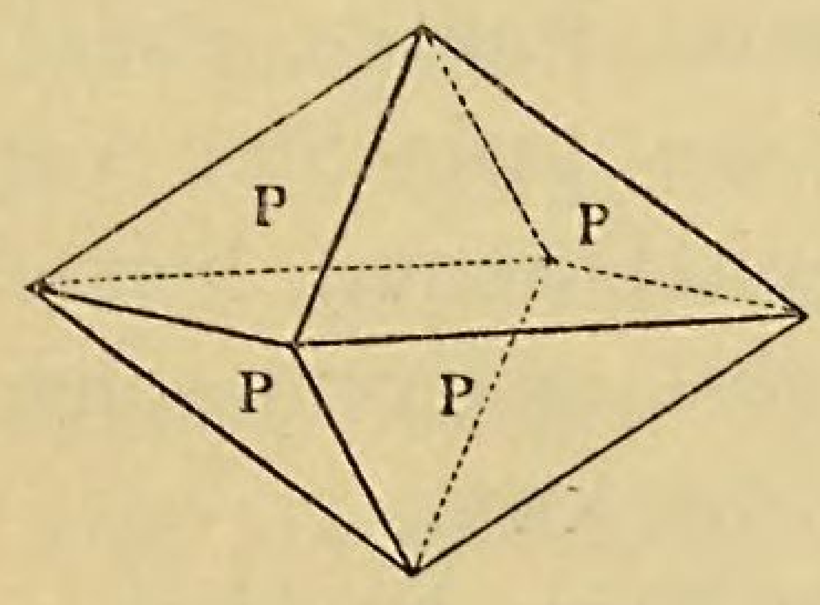
8 Scheitelkanten und 4 Randkanten. Von den Ecken sind 2, die Scheitelecken, vierflächig und gleichkantig, und 4, die Randecken, vierflächig und zweierleikantig.

Denkt man sich die Hauptachse bis zur äussersten Grenze verlängert, d. h. unendlich lang, so werden die Flächen des Quadratoktaeders der Hauptachse parallel und es fallen je zwei an derselben Randkante zusammenstossende Flächen (je eine obere und eine untere) in eine Ebene; hierdurch entsteht:

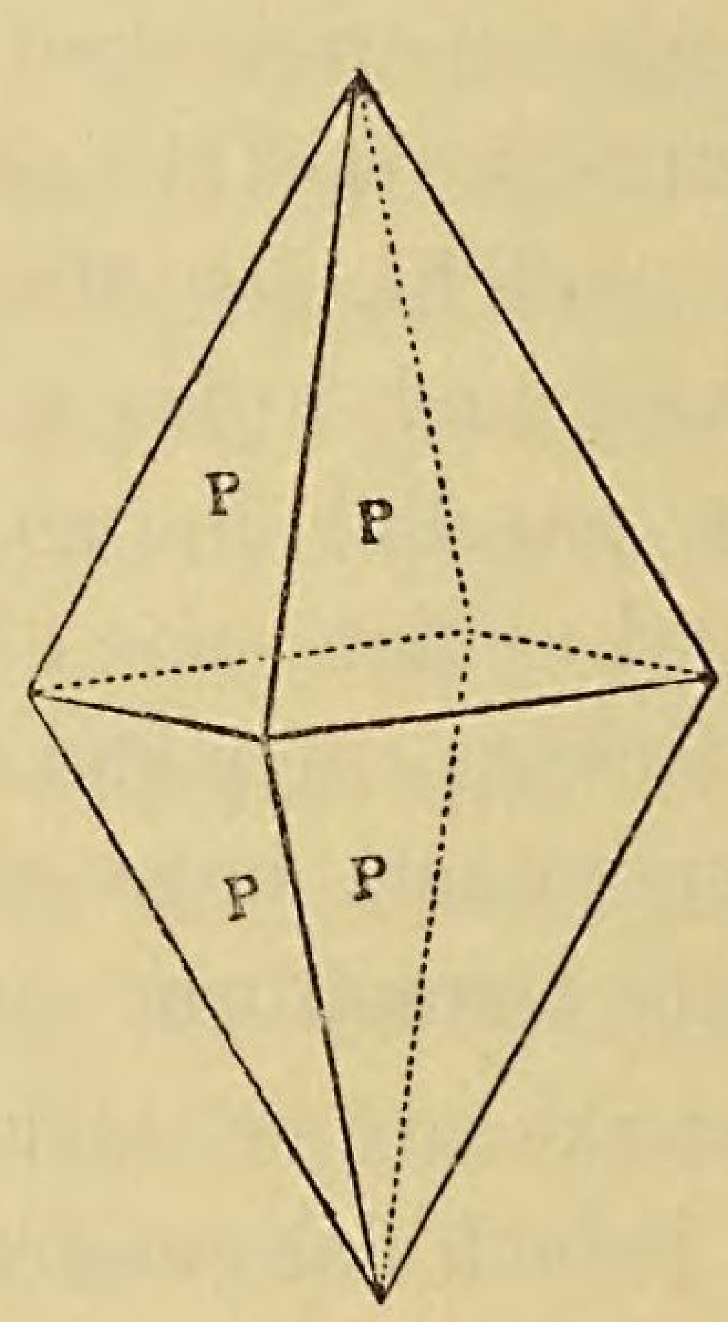
2. Die quadratische Säule oder das quadratische Prisma, Fig. 26, eine von 4 Flächen, die in 4 parallelen Kanten zusammenstossen, begrenzte und oben und unten offene Form. Solche Formen heissen ungeschlossene, im Gegensatz zu den bisher betrachteten geschlossenen. Diese Form kommt nur in Kombinationen mit anderen Formen vor.

Denkt man sich die Hauptachse des Quadratoktaeders ver-

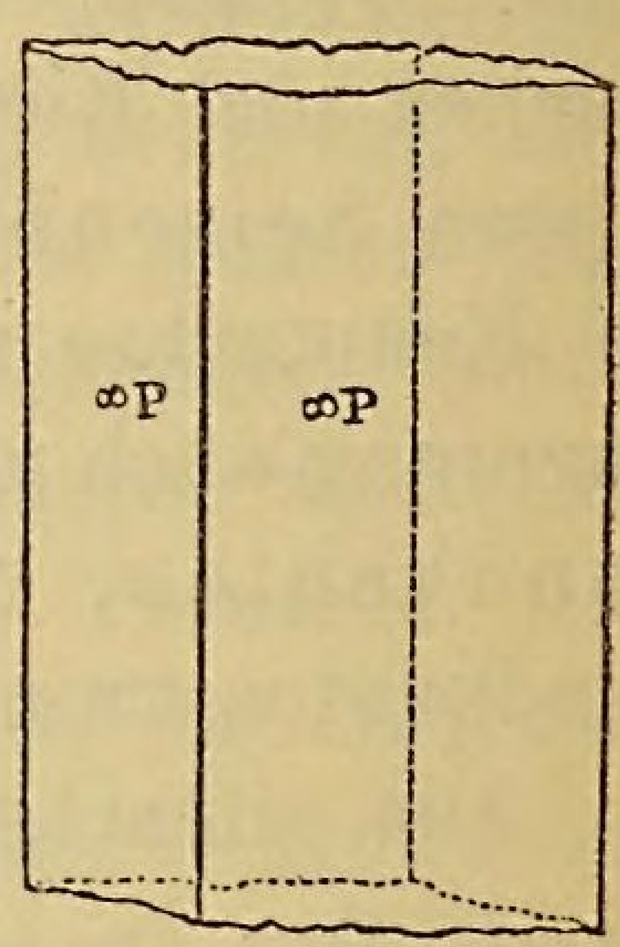
Figur 24.



Figur 25.



Figur 26.

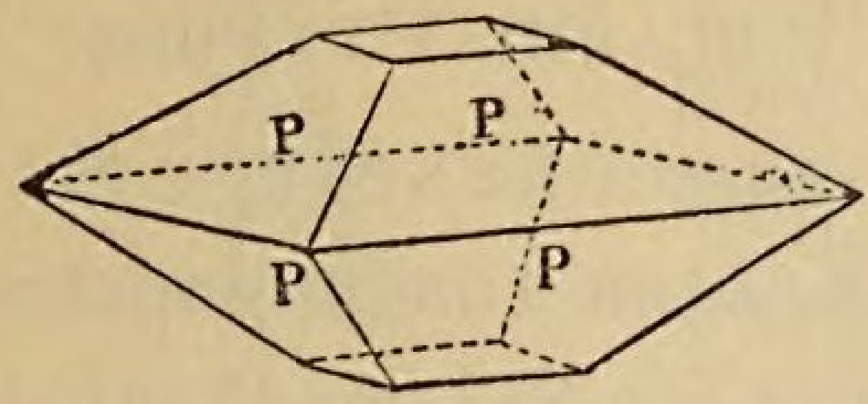


kürzt, bis ihre Länge = 0 ist, so geht die Pyramide in eine Fläche über:

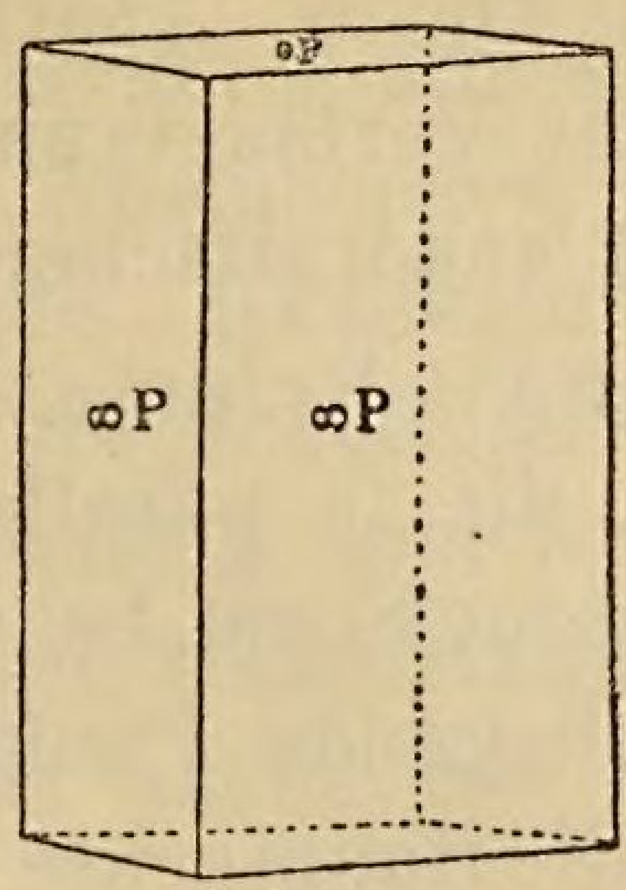
3. Die basische oder gerade Endfläche, welche der Basis des Oktaeders parallel und zu den Säulenflächen rechtwinklig ist. Sie kommt wie die quadratische Säule nur in Kombination mit anderen Formen vor und ist stets doppelt vorhanden.

Fig. 27 zeigt eine Kombination des Quadratoktaeders mit der basischen Endfläche, Fig. 28 eine Kombination der quadratischen Säule mit der basischen Endfläche, und Fig. 29 eine Kombination der quadratischen Säule mit dem Quadratoktaeder.

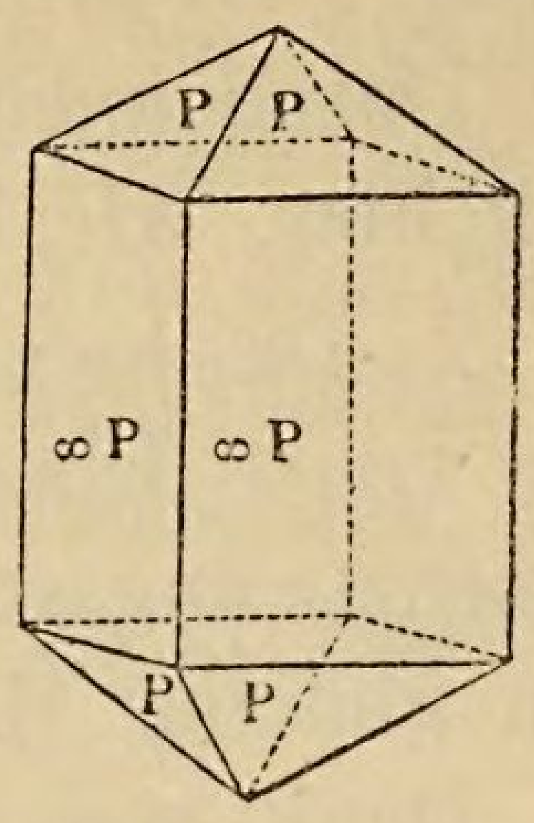
Figur 27.



Figur 28.



Figur 29.



Als Halbflächner des quadratischen Systems sei das quadratische Tetraeder oder Sphenoid erwähnt.

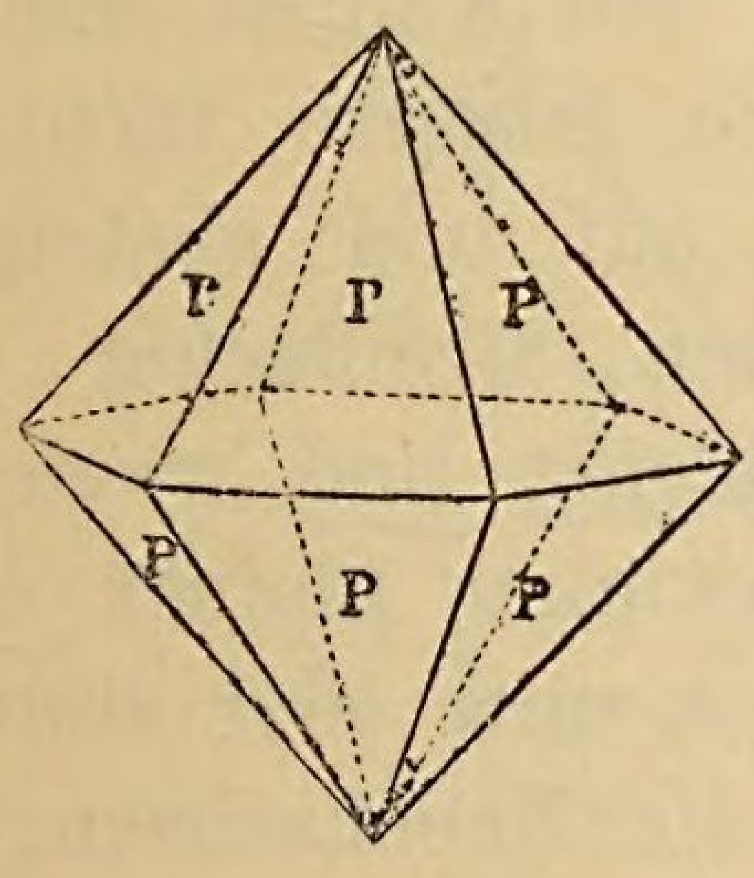
Beispiele quadratisch krystallisierender Mineralien sind: Zinnstein, Zirkon, Kupferkies.

III. **Das hexagonale** (rhomboedrische, drei- und einachsige) **System.** Dieses System hat vier Achsen, von denen drei in einer Ebene liegen, gleich lang sind und sich unter Winkeln von 60° schneiden, während die vierte ungleiche, welche bald länger bald kürzer ist, auf ihnen rechtwinklig steht. Letztere ist die Hauptachse, die übrigen sind die Nebenachsen.

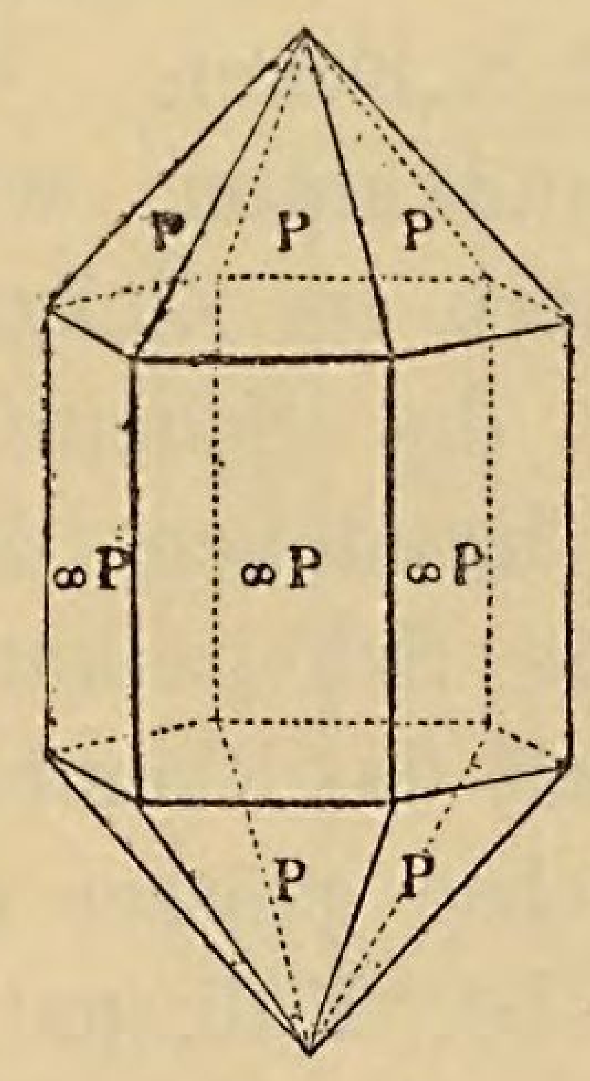
Die wichtigsten Formen sind folgende:

1. Die hexagonale Pyramide, Fig. 30, welche als Grundform angesehen wird. Sie ist von 12 gleichschenkligen

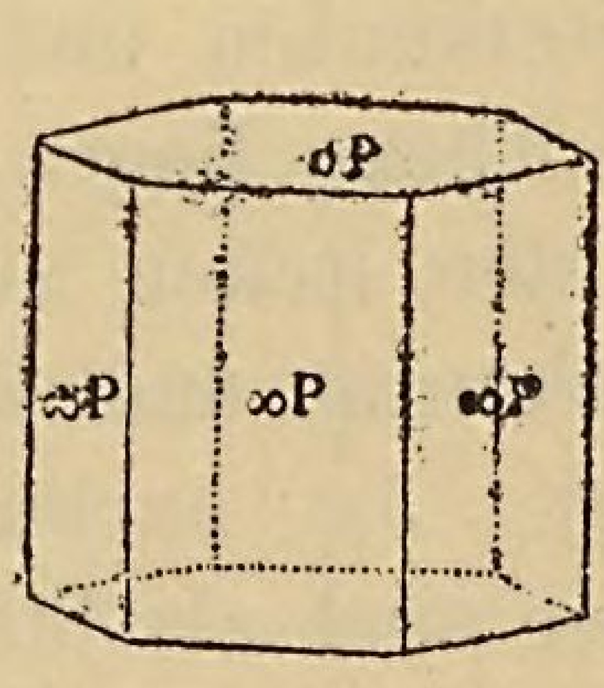
Figur 30.



Figur 31.



Figur 32.



Dreiecken begrenzt, hat 18 Kanten und 8 Ecken. Von den Kanten sind 12, die Scheitelkanten, unter sich gleich und länger, während die übrigen 6, Randkanten, unter sich gleich und kürzer sind. Von den Ecken sind 2, die Scheitelecken, sechsflächig und

gleichkantig, und 6, die Randecken, vierflächig und zweierleikantig. Beispiele: Quarz, Apatit.

Durch unendliche Verlängerung der Hauptachse erhält man auch hier, wie beim quadratischen System, ein Prisma:

2. Das hexagonale Prisma oder die sechsseitge Säule, eine von 6 Flächen, die in parallelen Kanten zusammenstossen, begrenzte ungeschlossene Form, bei welcher die Nebenachsen durch 6 in gleicher Höhe liegende Punkte der Seitenkanten gehen.

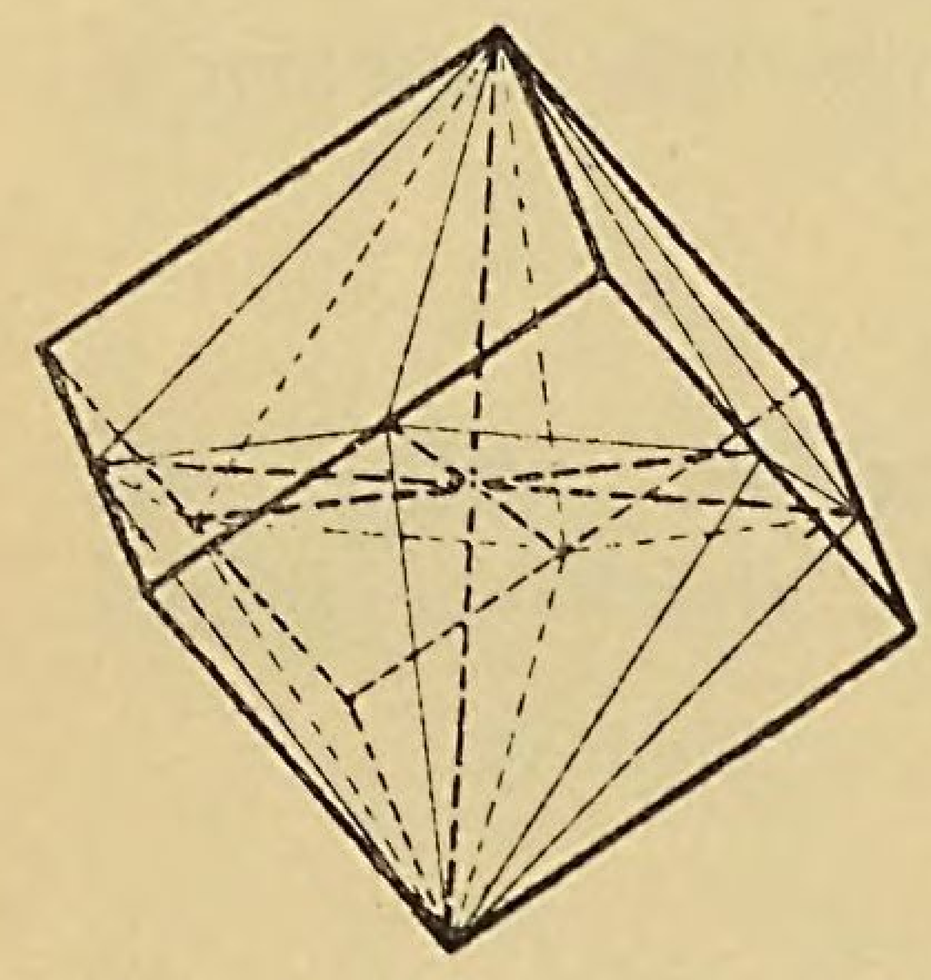
Denkt man sich die Hauptachse auf Null verkürzt, so entsteht:

3. Die basische oder gerade Endfläche, welche stets doppelt und nur in Kombination mit anderen Formen vorkommt.

Fig. 31 stellt eine Kombination des hexagonalen Prisma mit der hexagonalen Pyramide und Fig. 32 eine Kombination des hexagonalen Prismas mit der basischen Endfläche dar. Fig. 31 wird häufig beim Bergkrystall beobachtet, Fig. 32 kommt beim Kalkspat vor.

Ausser diesen Gestalten kommen auch die folgenden Hemiedrien häufig vor:

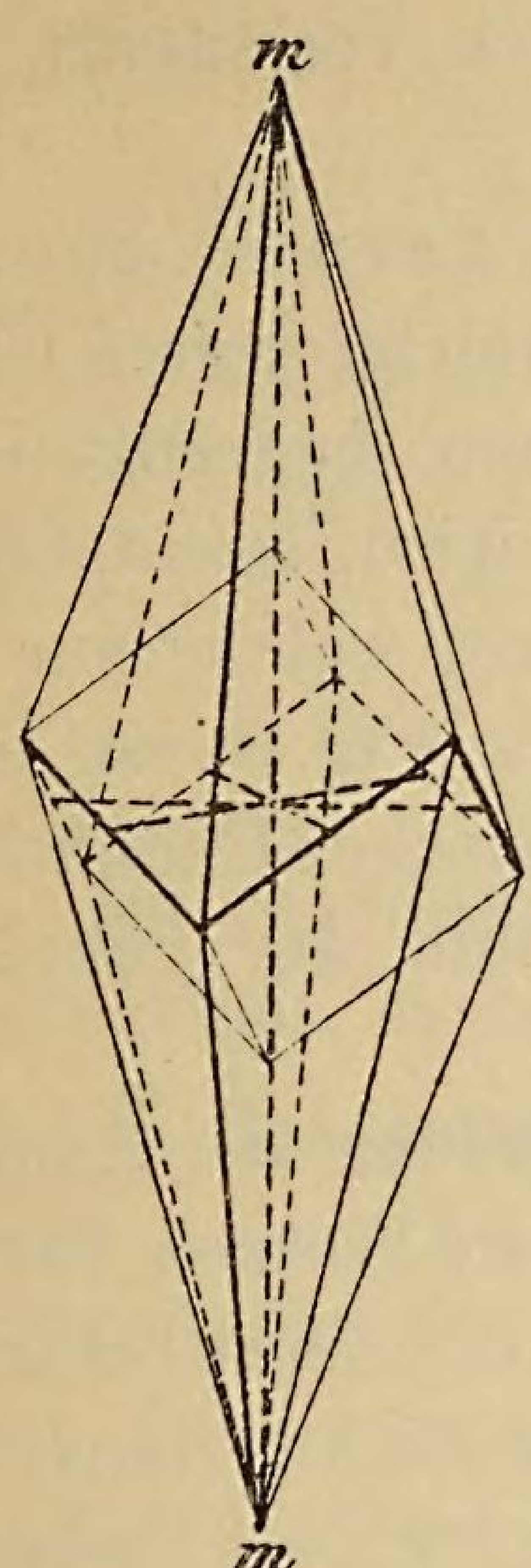
Figur 33.



4. Das Rhomboeder, Fig. 33. Es ist der Halbflächner der hexagonalen Pyramide, aus welcher es entsteht, wenn 6 abwechselnde, also nicht in derselben Kante zusammenstossende Flächen derselben wachsen, bis die übrigen 6 aus der Begrenzung verschwinden. Es wird begrenzt von 6 Rhomben, hat 12 Kanten und 8 Ecken. Von den Kanten sind 6 Scheitelkanten und 6 Randkanten, welche letztere nicht in einer Ebene liegen, sondern im Zickzack auf und absteigen. Von den Ecken sind 2, die Scheitelecken, dreiflächig und gleichkantig und 6 sind Randeken, dreiflächig und zweierlei kantig. Je nachdem die Scheitelkantenwinkel kleiner oder grösser sind als 90°, heisst das Rhomboeder spitz oder stumpf; bei jenen ist die Hauptachse grösser als die Nebenachsen, bei diesen kleiner. Beispiele: Kalkspat, Magnesit, Apatit.

5. Das Skalenoeder entsteht dadurch, dass man durch die Randkanten eines Rhomboeders Flächen nach der auf das Zwei-, Drei-, und Mehrfache verlängerten Hauptachse m gelegt denkt, wie Fig. 34 zeigt. Es ist von 12 ungleichseitigen Dreiecken begrenzt, hat 18 Kanten und 8 Ecken. Die Kanten sind von

Figur 34.



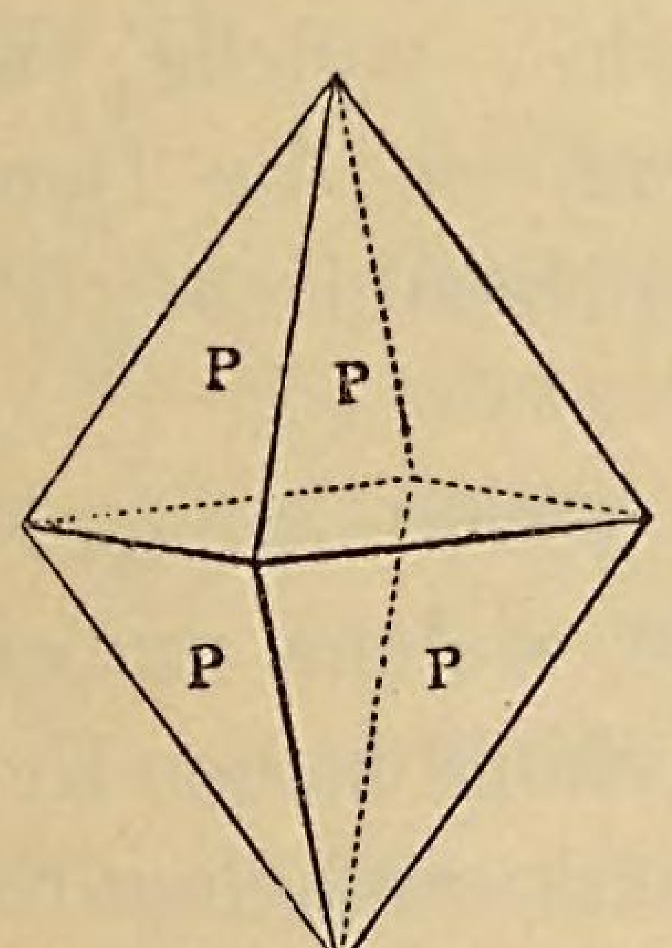
dreierlei Art: 6 längere stumpfere und 6 kürzere schärfere Scheitelkanten, welche mit den längeren abwechseln, und 6 gleiche, wie beim Rhomboeder, im Zickzack auf- und absteigende Randkanten. Von den Ecken sind 2, die Scheitelecken, sechsflächig und zweierleikantig, und 6, die Randecken, vierflächig und dreierleikantig. Es krystallisiert darin sehr häufig der Kalkspat.

IV. **Das rhombische** (orthotype, ein- und einachsige) **System.** Die Gestalten dieses Systems haben drei aufeinander rechtwinklig stehende, in ihrer Länge verschiedene Achsen, von denen eine zur Hauptachse gewählt und senkrecht gestellt wird. Von den beiden Nebenachsen, die dann horizontal liegen und Diagonalen in dem Rhombus sind, welcher die Basis darstellt, wird die längere Makrodiagonale, die kürzere Brachydiagonale genannt.

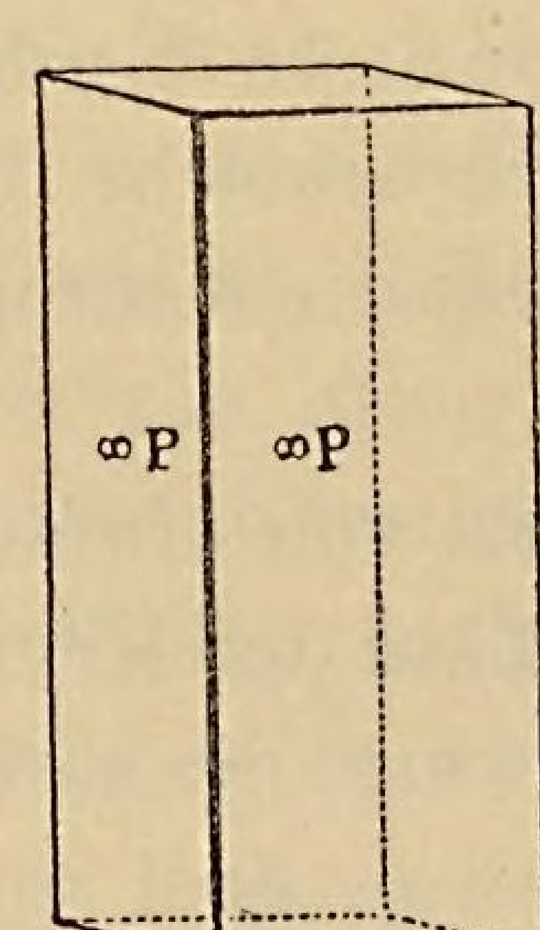
Die einfachste Form, von der man ausgeht und die man auch hier wieder als Grundform betrachtet, ist

1. Das Rhombenoktaeder oder die Rhombenpyramide, Fig. 35. Es ist von 8 ungleichseitigen Dreiecken be-

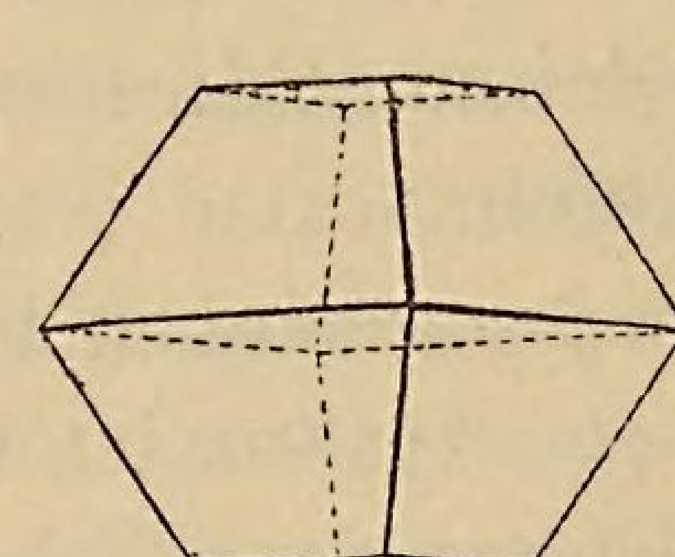
Figur 35.



Figur 36.



Figur 37.



grenzt hat 12 Kanten und 6 Ecken. Die Kanten sind von dreierlei Art: 4 gleiche schärfere und 4 gleiche stumpfere Scheitelkanten und 4 gleiche Randkanten. Ebenso sind die Ecken dreierlei: 2 sind Scheitelecken, 2 sind spitzere und 2 stumpfere Randecken.

Je nach dem Längenverhältnis der Achsen unterscheidet man spitze und stumpfe Rhombenoktaeder.

Denkt man sich die Hauptachse unendlich verlängert, so erhält man

2. Das rhombische Prisma oder die gerade rhombische Säule, eine ungeschlossene Form, welche von 4 Flächen, die in parallelen Kanten zusammenstossen, begrenzt ist.

Verkürzt sich die Hauptachse bis sie Null wird, so entsteht:

3. Die basische oder gerade Endfläche, welche nur in Kombinationen vorkommt und paarweise auftritt. Fig. 36 ist eine Kombination des rhombischen Prismas mit der basischen Endfläche, Figur 37 eine Kombination des Oktaeders mit der geraden Endfläche.

Ebenso wie durch Verlängerung und Verkürzung der Hauptachse, lassen sich aus der Grundform noch andere Formen durch Veränderung der Grösse einer anderen Achse ableiten. Denkt man sich eine der beiden Nebenachsen unendlich verlängert, so entsteht ein ungeschlossenes horizontales Prisma, wegen seiner dachförmigen Gestalt gewöhnlich Doma genannt, und zwar

4. Das makrodiagonale Doma (Makrodoma), durch die unendliche Verlängerung der Makrodiagonale, und

5. Das brachydiagonale Doma (Brachydoma) welches sich in der Richtung der unendlich lang gewordenen Brachydiagonale erstreckt.

Durch Verkürzung der Nebenachsen auf Null entstehen

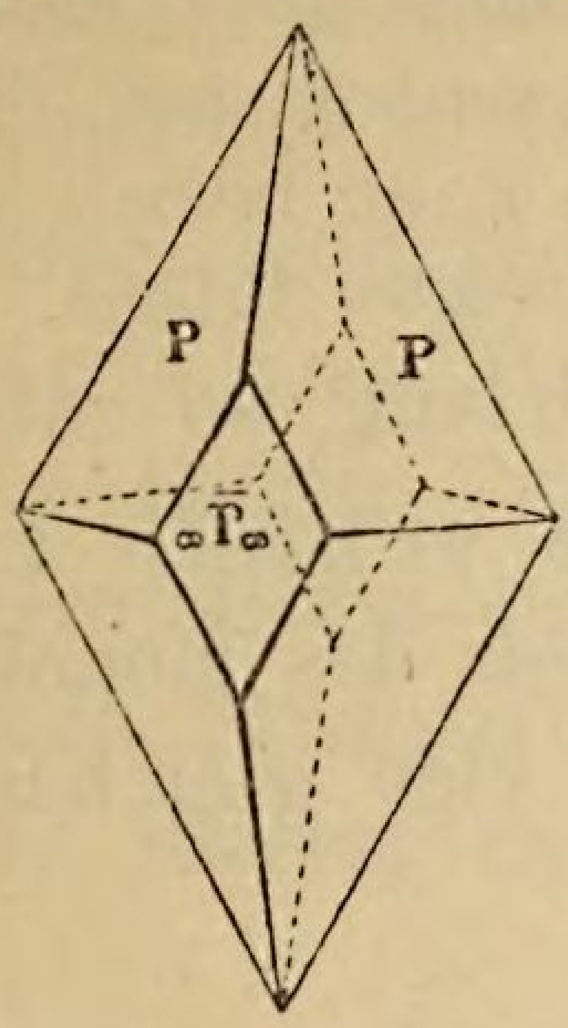
6. Die makrodiagonale Endfläche und

7. Die brachydiagonale Endfläche, welche, wie die basische Endfläche das rhombische Prisma, so die Domen an beiden Seiten schliessen oder die Kanten des rhombischen Prismas abstumpfen.

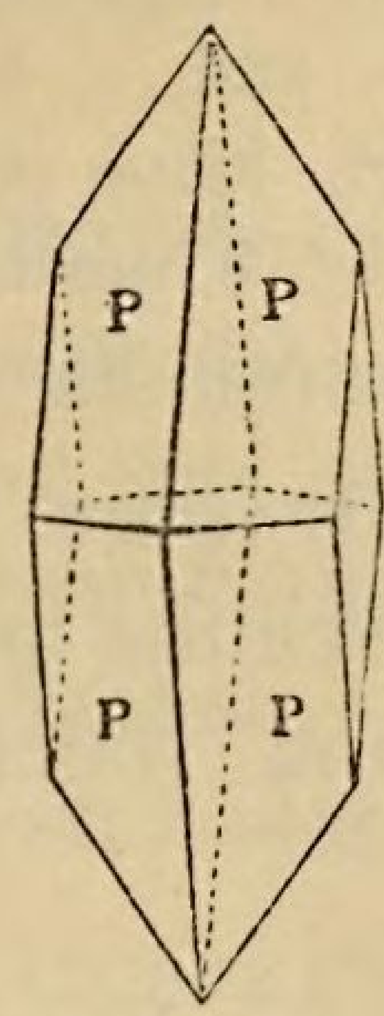
Bei der geringen Anzahl von einfachen geschlossenen Formen in diesem System ist die Zahl der Krystalle, welche nur eine Art von Flächen zeigen, sehr gering, die meisten rhombischen Krystalle sind Kombinationen von zwei, drei und mehr einfachen Formen, indem die Oktaeder und vertikalen Prismen mit Domen und Endflächen meist gleichzeitig auftreten.

Fig. 38 zeigt die Kombination des Oktaeders mit der makroydiagonalen, Fig. 39 die Kombination des Oktaeders mit der brachydiagonalen Endfläche und Fig. 40 eine Kombination des vertikalen Prismas mit dem makrodiagonalen Doma.

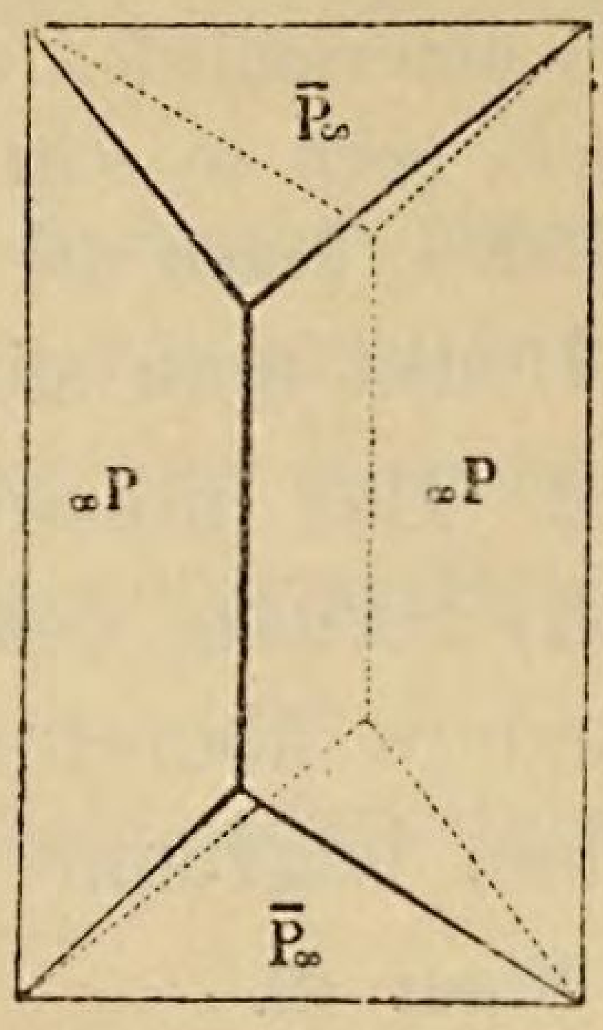
Figur 38.



Figur 39.



Figur 40.

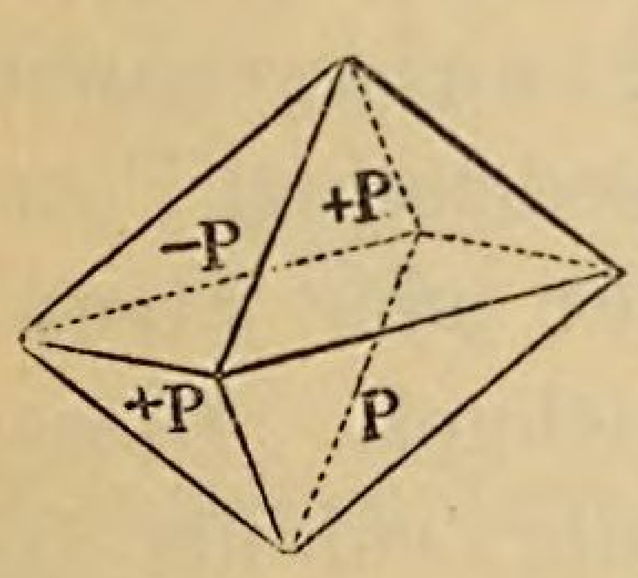


Im rhombischen System krystallisieren: Schwefel, Topas, Schwerspat, Anhydrit, Salpeter.

V. **Das monokline** (klinorhombische, hemiorthotype, zwei und eingliedrige) **System.** Die hierher gehörigen Gestalten zeichnen sich durch drei ungleiche Achsen aus, von denen zwei schiefwinklig zu einander geneigt sind, während die dritte auf beiden rechtwinklig steht. Die eine der unter einem schiefen Winkel zu einander geneigten Achsen wird zur Hauptachse gewählt, die andere wird Nebenachse und heisst wegen ihrer schiefen Neigung zur Hauptachse Klinodiagonale, während die dritte, sowohl zur Hauptachse als zur Klinodiagonale rechtwinklig stehende Achse die zweite Nebenachse bildet und Orthodiagonale genannt wird.

Auch hier kann man wieder von einer Doppelpyramide als Grundform des System ausgehen; es ist dies

Figur 41.



1. Das monokline Oktaeder oder die klinorhombische Pyramide, Fig. 41. Dies kommt jedoch für sich allein nicht vor und ist, abweichend von allen bisher betrachteten Oktaedern, keine einfache Form, da es von zweierlei Flächen gebildet wird. Es ist begrenzt von 8 ungleichseitigen Dreiecken, 12 Kanten u. 6 Ecken.

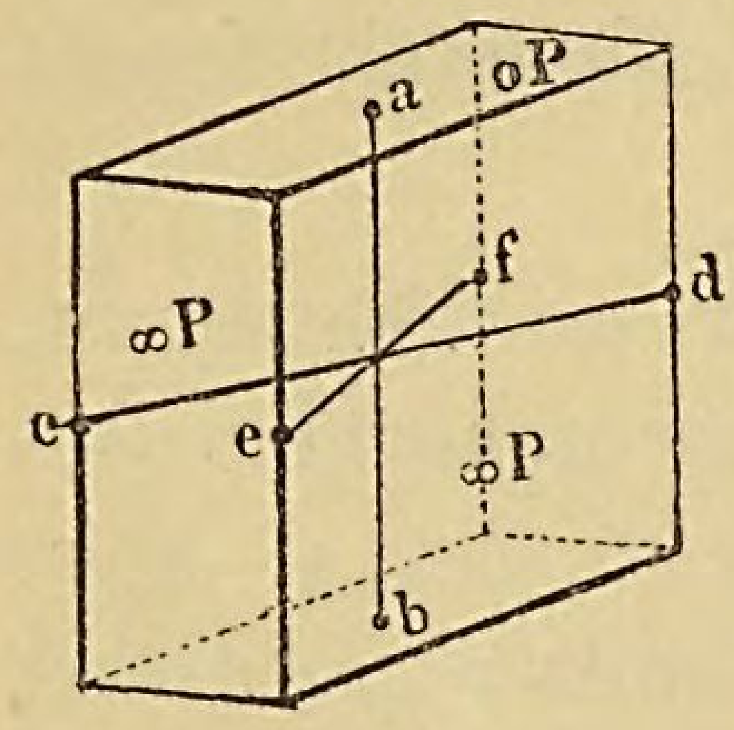
Von den 8 Dreiecken sind 4, 2 kleinere in der oberen Pyramide rechts liegende und 2 entsprechende in der unteren Pyramide links liegende, unter sich gleich, während 4 andere, 2 grössere in der oberen Pyramide links liegende und 2 entsprechende in der unteren Pyramide rechts liegende, unter sich gleich, aber von den vier ersten verschieden sind. Infolge dieser Verschiedenheit können die vier Dreiecke der einen Art vorkommen, ohne dass die vier der anderen Art gleichfalls vorhanden zu sein brauchen. Das mono-

kline Oktaeder zerfällt so in zwei Halbpyramiden, die als positive (Fläche oben rechts und unten links) und negative (Fläche oben links und unten rechts) unterschieden und mit + und — bezeichnet werden, und die jede für sich, noch so sehr vergrössert, keine geschlossene Form bilden, sondern ein offenes, gegen die (horizontale) Klinodiagonale geneigtes Prisma.

Denkt man sich die Hauptachse unendlich lang, so entsteht:

2. Das monokline Prisma oder die schiefe rhombische Säule, dessen Querschnitt mit der Basis des monoklinen Oktaeders übereinstimmt und welches von vier gleichartigen Flächen begrenzt ist.

Figur 42.



Wird die Hauptachse = 0, so entsteht:

3. Die klinobasische oder schiefe Endfläche, welche paarig in Kombinationen auftritt und dem basischen Hauptschnitt parallel ist.

Fig. 42 zeigt eine Kombination des monoklinen Prismas mit der schiefen Endfläche.

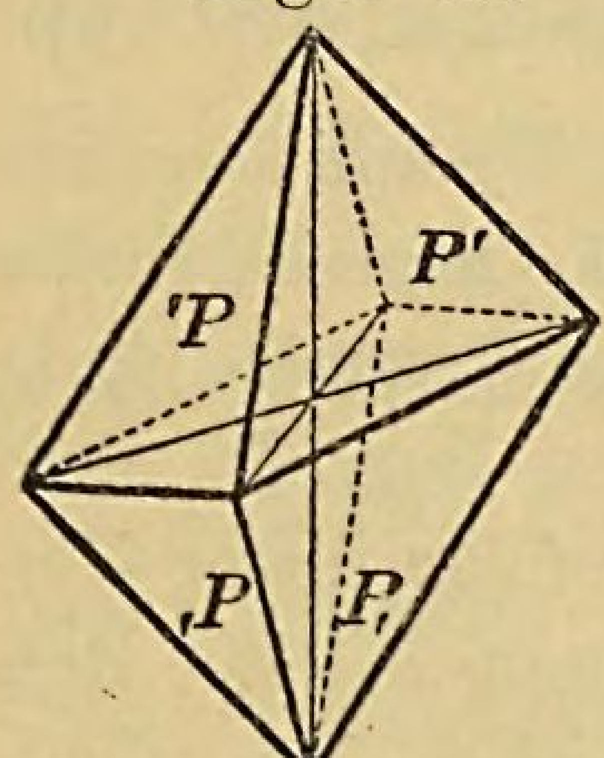
Wie im rhombischen System lassen sich durch Verlängerung und Verkürzung der Nebenachsen Domen und Endflächen ableiten.

In diesem System krystallisieren: Augit, Gips, Feldspat.

VI. **Das trikline** (klinorhomboidische, anorthotype, ein- und eingliedrige) **System.** Die Gestalten dieses Systems haben drei ungleiche Achsen, die sich alle schiefwinklig schneiden. Eine von ihnen wird als Hauptachse gewählt, die beiden anderen sind Nebenachsen und werden, als Diagonalen des Rhomboids, welches die Basis darstellt, wie im rhombischen System nach ihrer Grösse unterschieden; die längere wird Makrodiagonale, die kürzere Brachydiagonale genannt.

Auch hier kann man wieder von einer oktaedrischen Form ausgehen, welche man als triklines Oktaeder oder klinorhomboidische Pyramide, Fig. 43, bezeichnet. Dieses kommt in der Natur ebensowenig vor als das monokline Oktaeder und zeigt unter allen Oktaedern die am wenigsten symmetrische Ausbildung. Es ist von 8 ungleich seitigen Dreiecken begrenzt, welche vierfacher Art sind; nur je 2 parallele sind gleichartig.

Figur 43.



Das trikline Oktaeder zerfällt also in 4 verschiedene

Viertelpyramiden, ,P P, und 'P P', deren jede nur aus 2 Flächen besteht, welche daher selbständig, unabhängig von den anderen an einer triklinen Form auftreten können.

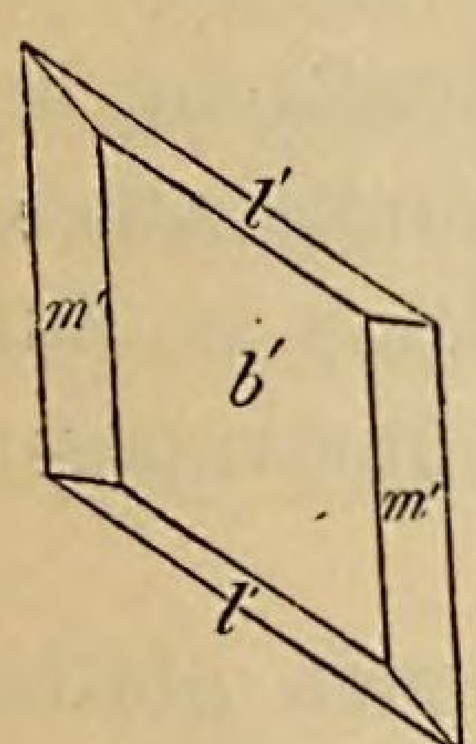
Dem monoklinen Prisma des vorigen Systems entspricht das trikline Prisma oder die schiefe rhomboidische Säule. Durch Verlängerung und Verkürzung der Nebenachsen der Grundform entstehen wie in den beiden vorigen Systemen liegende Prismen und Endflächen.

In diesem System krystallisieren: Albit, Kupfervitriol.

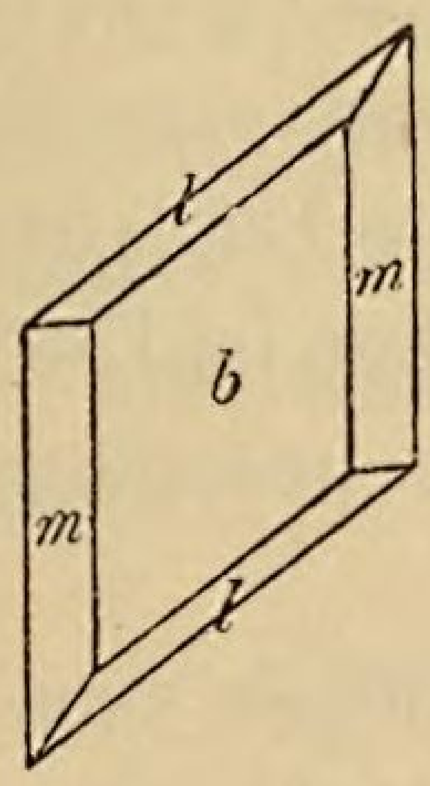
Zwillingskrystalle.

Zwei (oder mehrere) Krystalle von gleicher Form, welche nach einem bestimmten Gesetz mit einander verwachsen sind, nennt man Zwillings- (Drillings-, Vierlings-) Krystalle. Je nach der Verwachsungsart unterscheidet man Berührungszwillinge und Durchkreuzungszwillinge. Erstere entstehen, wenn zwei Krystalle von gleicher Form in nicht paralleler Stellung so aneinander gewachsen sind, dass sie eine Fläche, die sogenannte Zwillings- (Berührungs-) Fläche, gemeinsam haben. Meistens bestehen Zwillinge dieser Art nicht aus vollständig ausgebildeten Krystallen, sondern aus der rechten oder oberen Hälfte eines Krystalls und der linken oder unteren Hälfte eines anderen, so dass eine solche Bildung den Eindruck macht, als ob ein voll-

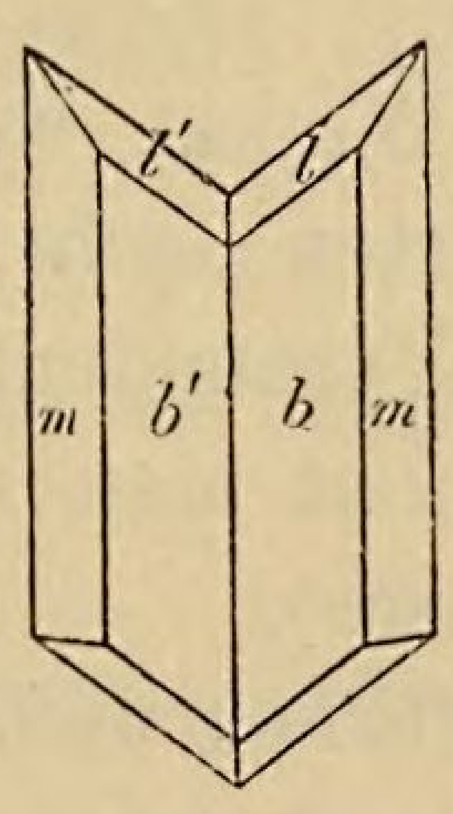
Figur 44.



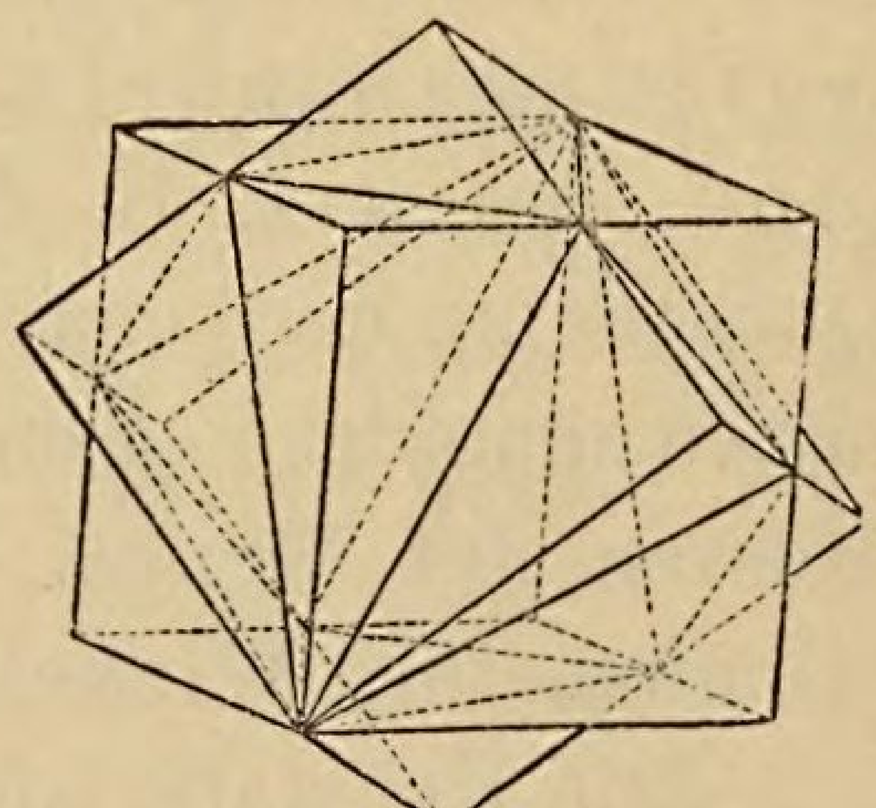
Figur 45.



Figur 46.



Figur 47.



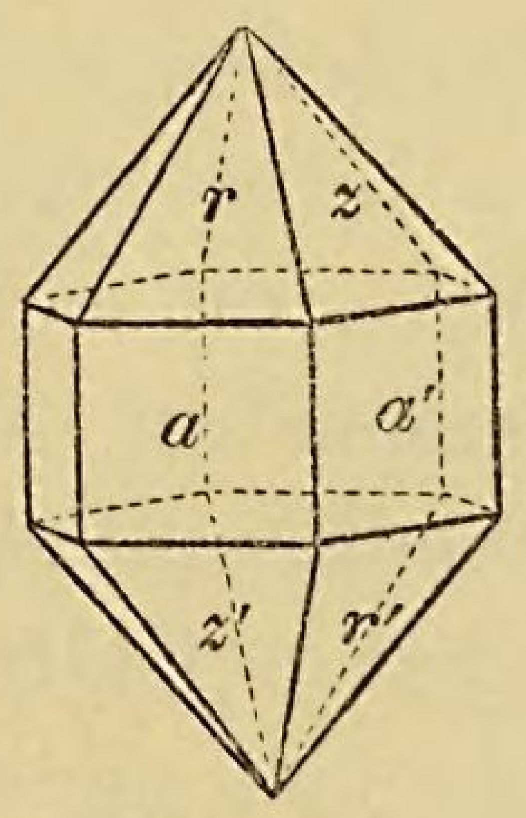
kommener Krystall in der Mitte durchschnitten und dann die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht worden sei, Fig. 44—46. Bei den Durchkreuzungszwillingen, Fig. 47, dagegen erstrecken sich die Krystallfragmente über die Zwillingsfläche hinaus und sind dieselben gewöhnlich so durcheinander gewachsen, dass die Ecken der einen über die Flächen der anderen hinausragen.

Unvollkommenheiten der Krystalle, Verzerrung.

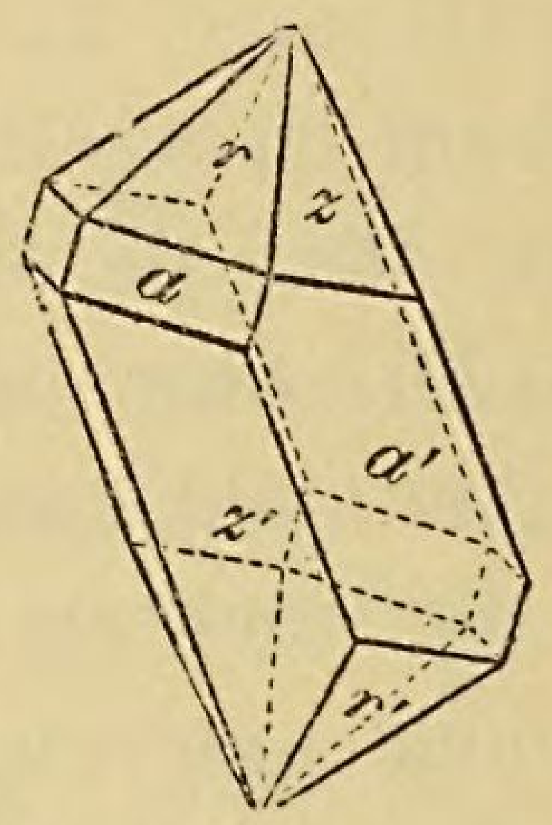
Die Krystalle können nur dann normal wachsen und sich aus-

bilden, wenn sie überall möglichst von dem krystallisierenden Medium umgeben sind, z. B. frei in einem solchen schwimmen oder schweben. Da dies bei der Bildung der Krystalle nur selten der Fall ist, so sind oft die gleichartigen Flächen eines Krystalls nicht, wie es die ideale Form fordert, in gleichen Abständen vom Mittelpunkt ausgebildet, sondern einander mehr oder weniger genähert. Krystallformen, deren Flächen von dem Mittelpunkt sehr ungleich entfernt sind, heissen verzerrte Formen. Fig. 48 zeigt einen vollkommen regelmässig ausgebildeten Bergkrystall. Der Bergkrystall erscheint aber häufig wie in Fig. 49 und die Oktaeder des Alauns wie in Fig. 50 verzerrt. Eine genauere Untersuchung der Krystalle zeigt aber, dass die Neigungs- oder Kantenwinkel der Flächen auch in den ver-

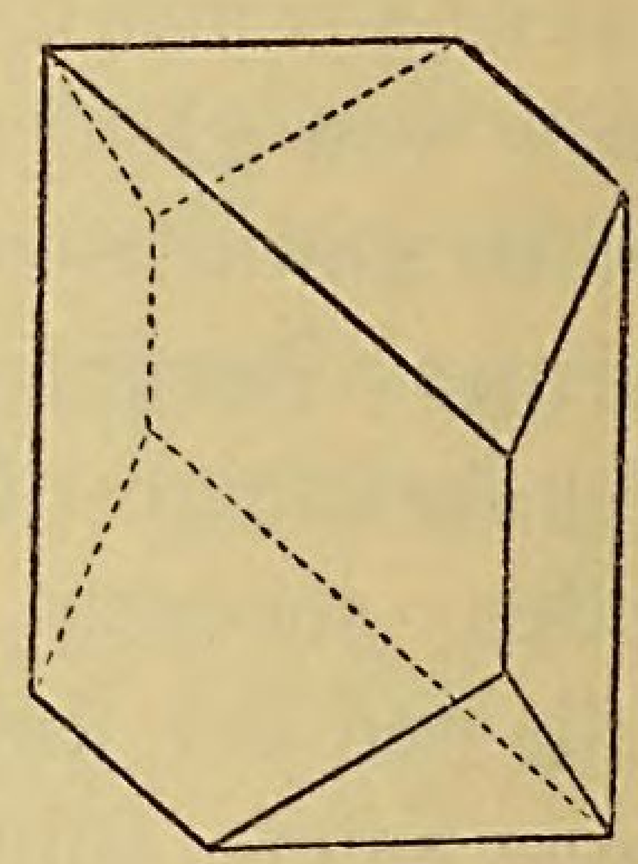
Figur 48.



Figur 49.



Figur 50.



zerrten Krystallen beständig, d. h. den entsprechenden Neigungswinkeln der idealen Krystallform gleich sind. So ist z. B. der Winkel, welchen eine Säulenfläche des Quarzes mit der benachbarten macht, stets 120°; der Winkel zweier neben einander liegenden Pyramidenflächen ist 133° 44' u. s. w. Zum Messen der Winkel bedient man sich besonderer Instrumente (Goniometer, Winkelmesser).

Die Krystalle sind ferner nicht immer von ebenen glatten Flächen begrenzt, sondern oft gestreift (Bergkrystall, Schwefelkies), rauh (Granat, Flussspat), oder gekrümmt (Diamant, Gips).

Durch die Beobachtung des physischen Charakters der zusammengehörigen Flächen, sowie durch die Messung der Neigungswinkel lassen sich unvollständig ausgebildete und verzerrte Krystallformen erkennen und auf ihr normales Bild zurückführen.

Krystallaggregate.

Die Krystalle finden sich in der Natur meistens nicht frei und einzeln, sondern als Aggregate, zu denen die einzelnen In-

dividuen mit einander verwachsen sind. Krystalle die so mit einander verwachsen sind, das sie sich gegenseitig unterstützen, nennt man eine Krystallgruppe (Gruppe von Calcitkrystallen) und mehrere auf einer gemeinschaftlichen Unterlage aufgewachsene Krystalle, eine Krystalldruse (Druse von Gipskrystallen.

Sehr häufig entstehen die Krystalle in grosser Anzahl, neben-, über- und durcheinander in dichtem Gedränge, so dass für das einzelne Individuum keine freie Formausbildung möglich ist. Die einzelnen Individuen sind dann mehr oder weniger unvollkommen ausgebildet, aber noch deutlich erkennbar. Solche Mineralmassen nennt man krystallinisch. Je nach der Grösse, Form und Verwachsungsart der einzelnen Individuen erscheint der innere Bau (die Struktur) solcher Mineralien körnig (körniger Marmor), blättrig, schalig oder schuppig (Glimmer), stengelig (Aragonit), faserig (Asbest).

Werden die Krystallindividuen so klein, dass sie nur mit Hilfe des Mikroskops erkannt werden können, so heisst das Mineral dicht oder, wenn kein oder nur ein geringer Zusammenhang stattfindet, erdig.

Die äussere Form, unter welcher krystallinische und dichte Mineralmassen erscheinen, ist sehr verschieden. Einige haben die Form von Nieren oder Trauben (Brauneisenerz), Kugeln (Erbsenstein), Röhren oder Zapfen (Tropfstein) u. s. w.

Findet sich ein krystallinisches oder dichtes Mineral in der Grösse einer Nuss, so sagt man, es komme derb vor, findet es sich in geringerer Menge innerhalb eines Gesteins, so nennt man es eingesprengt, und wenn es als dünner Überzug darauf vorkommt, angeflogen.

Pseudomorphosen.

Viele Mineralien haben zuweilen eine Gestalt, welche ihnen ihrer chemischen Zusammensetzung nach nicht zukommt, sondern von Krystallen anderer Mineralien herrührt. Derartige Bildungen heissen Pseudomorphosen oder falsche Gestalten.

Pseudomorphosen entstehen dadurch, dass eine Mineralmasse den Raum, welchen ein Krystall beim Ausbrechen oder bei seiner Zerstörung (z. B. durch Auflösung) in einem anderen Mineral zurückgelassen hat, ausfüllt (Ausfüllungs- und Verdrängungspseudomorphosen), oder dadurch, dass die Masse eines Krystalls eine chemische Umwandlung erleidet, die Form aber die-

selbe bleibt, wie am unveränderten Mineral (Umwandlungspseudomorphosen). Bei weitem die meisten Pseudomorphosen entstehen auf letztere Art.

Beispiele sind: Roteisenerz (Eisenoxyd), welches in hexagonalen Tafeln krystallisiert, sich aber häufig in Rhomboedern findet, welche dem Kalkspat (Calciumkarbonat) angehören. — Bleivitriol (Bleisulfat) in der Form von Bleiglanz (Bleisulfid). Die Umwandlung geschah durch Oxydation des letzteren.

II. Spaltbarkeit und Bruch.

Die Krystalle zeigen nach bestimmten Richtungen einen geringeren Grad des Zusammenhanges als nach anderen, was sich dadurch offenbart, dass sie sich nach solchen Richtungen leichter als nach anderen und zwar in Stücke mit glatten und ebenen Flächen teilen lassen. Man nennt diese Eigenschaft Spaltbarkeit.

Die Spaltflächen oder Blätterdurchgänge gehen stets einer Krystallfläche parallel, die an dem betreffenden Krystall ausgebildet ist oder dem Formenkreise des Minerals angehört; so spaltet sich der Glimmer in sehr dünne Blättchen, welche der basischen Endfläche parallel sind, ein Flussspatwürfel parallel den Flächen des Oktaeders, in welcher Form der Flussspat ebenfalls, aber selten krystallisiert. Manche Krystalle haben nur einen, andere zwei oder mehrere Blätterdurchgänge. In letzterem Falle bilden dieselben konstante Winkel, wie z. B. beim Bleiglanz, der nach drei auf einander senkrechten Richtungen spaltbar ist.

Die Blätterdurchgänge sind bei manchen Mineralien, z. B. beim Glimmer, Feldspat, schon vor der Teilung zu erkennen. Je nach der Leichtigkeit, mit welcher man die Blätterdurchgänge anschaulich machen kann (am besten durch Daraufschlagen mit einem Hammer unter Zuhilfenahme eines scharfen Meissels), unterscheidet man vollkommen spaltbar (Glimmer, Bleiglanz), spaltbar (Korund, Kupferkies) und unvollkommen spaltbar (Quarz, Eisenglanz).

Die amorphen Mineralien besitzen keine Teilbarkeit nach bestimmten geraden Richtungen; bei ihnen liefert jede Trennung nur unregelmässige Stücke von kantiger, eckiger oder abgerundeter Gestalt. Auch die Krystalle geben unregelmässige Bruchstücke, wenn die Trennung in einer Richtung erfolgt, in welcher keine Spaltbarkeit stattfindet. Man nennt die auf solche Art erhaltenen Teilungsflächen Bruchflächen oder kurzweg Bruch. Je nach der Beschaffenheit und Form heisst der Bruch eben (Jaspis), uneben (Marmor), muschlig (Feuerstein), splitterig (Serpentin), hakig (Kupfer).

III. Optische Eigenschaften.

Zu den optischen Eigenschaften der Körper gehören die Durchsichtigkeit, Glanz, Farbe (Fluoreszenz, Irisieren, Opalisieren, Farbenwandlung), Strahlenbrechung und Phosphoreszenz.

Die Durchsichtigkeit hängt teilweise von der Dicke des Exemplars ab. Man unterscheidet, je nachdem die Stoffe die Lichtstrahlen in höherem oder geringerem Grade durch sich hindurchgehen lassen, folgende Abstufungen: durchsichtig (Amethyst), halbdurchsichtig (Opal), durchscheinend (Chalcedon) und an den Kanten durchscheinend (gemeiner Quarz). Ist ein durchsichtiges Mineral zugleich farblos, so heisst es wasserhell (Bergkrystall). Dringt endlich gar kein Lichtstrahl durch einen Körper, so heisst er undurchsichtig (Steinkohle).

Der Glanz der Körper wird durch die Zurückstrahlung des Lichtes hervorgerufen und ist abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche; je mehr sich diese einem Spiegel nähert, desto vollkommener ist er. Der verschiedene Grad des Glanzes wird durch die Ausdrücke stark glänzend (Bleiglanz), glänzend (Kalkspat), wenig glänzend (Chalcedon) bezeichnet; schimmernd nennt man eine Fläche, wenn je nach der Lage derselben der Lichtreflex an zahlreichen kleinen Punkten abwechselnd sichtbar wird und verschwindet (Feuerstein); matt heisst ein Mineral, wenn es gar keinen Glanz besitzt (Kreide).

Die Art des Glanzes bestimmt man nach der Ähnlichkeit mit dem Glanze gewisser bekannter Körper und unterscheidet: Metallglanz (Bleiglanz, Schwefelkies), Diamantglanz (Diamant, Zinkblende), Glasglanz (Bergkrystall), Fett- oder Wachsglanz (gemeiner Opal), Perlmutterglanz (Glimmer) und Seidenglanz (Asbest).

Die Farbe der Mineralien ist entweder wesentlich, indem sie dem Stoffe, aus welchem das Mineral seiner Hauptmasse nach besteht, eigentümlich ist, oder sie ist unwesentlich, indem dieselbe von der Hauptmasse beigemischten, fremdartigen Stoffen herrührt. Im ersten Falle zeigen die Mineralien in allen Formen ihres Vorkommens dieselbe Farbe und ist daher die Farbe ein gutes oder charakteristisches Merkmal; so ist z. B. die Farbe des Eisenkieses speisgelb, des Bleiglanzes bleigrau u. s. w. Im zweiten Falle erscheinen die Mineralien in der reinsten Form ihres

Vorkommens weiss, oder wenn sie durchsichtig sind, wasserhell, in den weniger reinen Varietäten dagegen verschieden gefärbt.

Bei vielen Mineralien ist die Farbe des Pulvers, welches entsteht, wenn man sie ritzt oder auf einer Platte von unglasiertem Porzellan (Bisquit) streicht, eine andere, als die der zusammenhängenden Masse. Man nennt dies die Farbe des Striches. So ist z. B. die Farbe des Striches beim Eisenglanze (von eisenschwarzer Farbe) kirschrot, beim Brauneisenstein (von brauner Farbe) ockergelb.

Bei einigen Mineralien tritt infolge einer durch die Einwirkung feuchter Luft bewirkten chemischen Veränderung eine oberflächliche Farbenänderung ein. Man sagt dann, das Mineral sei angelaufen, weil es gleichsam nur mit einem farbigen Hauch überzogen ist, unter welchem die ursprüngliche Farbe durch den Strich wieder zum Vorschein kommt. Bunt angelaufen erscheinen häufig Kupferkies, Eisenkies, Steinkohle u. a.: einfarbig angelaufen die Metalle.

Zeigen durchsichtige Mineralien eine mehrfache Färbung, eine andere im auffallenden und eine andere im durchfallenden Lichte (z. B. Flussspat), so nennt man die Erscheinung Fluoreszenz. Das Erscheinen regenbogenähnlicher Farbenzonen auf Sprungflächen durchsichtiger Mineralien (z. B. Bergkrystall, Kalkspat) nennt man Irisieren.

Einige Mineralien zeigen bei auffallendem Lichte in verschiedenen unbestimmten Richtungen (z. B. edler Opal), andere nur in bestimmten zur Krystallform oder Spaltungsrichtung in Beziehung stehenden Richtungen gesehen (z. B. Labrador), abwechselnd verschiedene lebhafte bunte Farben. Erstere Erscheinung nennt man Opalisieren oder Farbenspiel, letztere Farbenwandlung.

Strahlenbrechung. Bei den durchsichtigen Krystallen des regulären Systems (wie bei den durchsichtigen amorphen Körpern) wird jeder aus einem Körper von anderer Dichtigkeit in sie eintretende Lichtstrahl von seiner Richtung abgelenkt (gebrochen), sobald er nicht rechtwinkelig auf die Trennungsfläche beider Körper einfällt: einfache Strahlenbrechung. Bei den Krystallen der übrigen Systeme wird der in gewissen Richtungen in sie einfallende Lichtstrahl in zwei verschieden stark gebrochene Strahlen geteilt: doppelte Strahlenbrechung. Durch einen

Krystall der ersteren Art z. B. einen Steinsalzkrystall, sieht man in allen Richtungen nur ein Bild eines Gegenstandes, während man durch einen Krystall der letzteren Art, z. B. einen Kalkspatkrystall, in gewissen Richtungen zwei sieht.

Die doppeltbrechenden Krystalle zeigen in einer oder in zwei Richtungen einfache Brechung, d. h. es gibt in ihnen entweder eine Richtung oder zwei, nach welchen ein hindurchgehender Lichtstrahl keine Doppelbrechung erfährt, sondern ungeteilt bleibt. Diese Richtungen nennt man optische Achsen und unterscheidet demgemäss optisch einachsige und optisch zweiachsige Krystalle. Die Krystalle des quadratischen und hexagonalen Systems sind optisch einachsig, die Krystalle des rhombischen, monoklinen und triklinen Systems dagegen optisch zweiachsig. Bei den optisch einachsigen Krystallen fällt die optische Achse mit der krystallographischen Hauptachse zusammen, bei den optisch zweiachsigen ist dies nicht der Fall.

Die Bestimmung der Zahl und Lage der optischen Achsen, welche in sonst schwierigen oder zweifelhaften Fällen sehr wichtig für die Bestimmung des Krystallsystems ist, geschieht durch eigene Apparate (die Turmalinzange, Nörrembergs Polarisationsapparat, Kobells Stauroskop).

Phosphoreszenz bezeichnet die Eigenschaft einiger Mineralien, nach vorausgegangener Belichtung (Diamant), Erwärmung (Flussspat, Apatit) oder Reiben oder Schlagen (Quarz) im Dunkeln zu leuchten.

IV. Härte.

Unter der Härte eines festen Korpers versteht man den Widerstand, welchen er leistet, wenn ein anderer Körper in ihn einzudringen versucht. Welches von zwei Mineralien das härtere ist, erkennt man daran, dass es das andere ritzt. Hiernach hat man, vom Weicheren zum Härteren aufsteigend, folgende Härteskala aufgestellt:

1 =	Talk,	Lässt sich leicht mit dem Fingernagel ritzen.
2 =	Gips,	„ „ schwierig mit dem Fingernagel ritzen.
3 =	Kalkspat,	Lässt sich leicht mit dem Messer schaben.
4 =	Flussspat,	„ „ schwierig mit dem Messer schaben.
5 =	Apatit,	„ „ kaum noch „ „ „ „
6 =	Feldspat,	Gibt einzelne Funken am Stahle.
7 =	Quarz,	Gibt lebhafte Funken am Stahle.
8 =	Topas,	Edelsteinhärte.
9 =	Korund,	
10 =	Diamant.	

Um die Härte eines Minerals zu prüfen, sucht man mit einem etwas scharfkantigen Stücke desselben die Mineralien der Skala zu ritzen, indem man von den härteren zu den minder harten herabsteigt [1]). Dasjenige, welches geritzt wird, z. B. Flussspat, ist weniger hart, als das zu prüfende Mineral; man sucht daher dieses durch das des nächst höheren Härtegrades (Apatit) zu ritzen. Wird das zu prüfende Mineral durch den Apatit nicht geritzt, so hat es genau dessen Härte = Härte 5, wird es geritzt, so liegt seine Härte zwischen der des Flussspats und der des Apatits und wird dann als Härte 4,5 bezeichnet.

V. **Volumgewicht** (spezifisches Gewicht).

Das Volumgewicht (V.-G.) oder das spezifische Gewicht, d. i. die Zahl, welche angibt, wie vielmal schwerer ein Volum eines flüssigen oder festen Körpers ist, als ein gleiches Volum reinen Wassers, ist ein wichtiges, unterscheidendes Merkmal für die Bestimmung der Mineralien.

VI. **Elekrische, magnetische und thermische Eigenschaften.**

Elektrizität wird in den Mineralien durch Reiben mit einem wollenen Tuch etc. (Schwefel), oder durch Drücken zwischen den Fingern (Doppelspat), oder durch Erwärmen (Topas, Turmalin) erregt.

Magnetismus besitzen solche Mineralien welche viel Eisen oder Nickel enthalten. Manche dieser Mineralien sind polarisch magnetisch und ziehen dann an einzelnen Stellen einen Pol der Magnetnadel an, während sie den anderen abstossen (Magneteisenerz), andere sind einfach magnetisch, d. h. sie wirken durchaus nur anziehend auf beide Pole der Mangnetnadel (Magnetkies).

In Bezug auf das Verhalten der Mineralien gegen die Wärme ist zu erwähnen, dass viele Mineralien beim Erhitzen schmelzen und manche sich verflüchtigen.

VII. **Von den Kennzeichen des Gefühls, Geruchs und Geschmacks.**

In Beziehung auf den Eindruck, welchen die Mineralien beim Betasten mit den Fingern hervorbringen, untercheidet man: fettes (Talk), mageres (Kreide), rauhes (Bimssteim), und kaltes Anfühlen (Edelsteine).

Einige Mineralien besitzen schon an und für sich einen eigentümlichen Geruch, wie z. B. manche Kalksteine einen bituminösen. Andere Mineralien entwickeln einen Geruch nach

[1]) Die gemeinen Steine haben eine Härte von 1 bis 7, nur die Edelsteine sind härter als Quarz.

Schwefligsäureanhydrid, nachdem sie mit dem Hammer zerschlagen worden sind (Eisenkies), wieder andere einen Thongeruch, nachdem sie angehaucht oder befeuchtet worden sind (die Thone) u. s. w.

Alle im Wasser löslichen Mineralien zeigen auf der Zunge einen mehr oder minder auffallenden Geschmack, welcher als salzig, sauer, laugenhaft, süsslich, bitter, scharf, kühlend u. s. w. unterschieden wird.

B. Von den chemischen Eigenschaften.

Manche Verbindungen kommen in zwei oder mehreren Modifikationen vor und bilden daher zwei oder mehrere Mineralien, welche gleiche Zusammensetzung und Formel haben, aber in der Krystallform und den physikalischen Eigenschaften sich unterscheiden. Man nennt solche Körper, welche in zwei oder mehreren Formen krystallisieren, deren Flächen einem verschiedenen Krystallsystem angehören, dimorph, trimorph oder allgemein polymorph (vielgestaltig). So ist z. B. das Calciumkarbonat, $CaCO_3$, dimorph; es bildet einerseits den hexagonalen Kalkspat, andererseits den rhombischen Aragonit.

Mehrere Mineralien, welche eine ähnliche chemische Zusammensetzung besitzen, zeigen oft gleiche oder fast gleiche Krystallform. So krystallisieren z. B. Kalkspat, Dolomit, Magnesit, Eisenspat, Zinkspat, alle in sehr ähnlichen Rhomboedern des hexagonalen Systems. Solche Körper nennt man gleichgestaltig oder isomorph. Häufig kommt der Fall vor, dass einzelne Teilchen (Moleküle) in einem Krystall der einen Substanz ersetzt werden durch ebensoviele der anderen, was eben wegen des Isomorphiums ohne wesentliche Änderung der Krystallform geschehen kann. So entstehen Mischungen in allen möglichen Verhältnissen, deren Zusammensetzung man durch Formeln bezeichnet, in der man diejenigen Elemente, die einander ersetzen durch eine Klammer zusammenfasst und durch Komma von einander trennt. So ist z. B. der Dolomit, $(Ca, Mg) CO_3$, eine Mischung von Kalkspat, $Ca CO_3$, und Magnesit, $Mg CO_3$, in wechselnden Verhältnissen und mit ihnen isomorph. Zur besseren Übersicht gebraucht man auch noch eine andere Bezeichnung. Man drückt z. B. die Zusammensetzung der Eisen und Mangan enthaltenden Dolomite, welche Braunspat genannt werden, durch

$M''CO_3$, $M'' =$ Ca, Mg, Fe, Mn aus; es bedeutet dieses, dass der Braunspat aus den Karbonaten $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$ und $MnCO_3$ in unbestimmten Verhältnissen zusammengesetzt ist.

Um ein Mineral als einer bekannten Mineralart angehörig zu erkennen, wird dasselbe entweder auf dem trockenen oder auf dem nassen Wege untersucht.

Die Prüfung auf trockenem Wege geschieht, indem man sehr kleine Stückchen des Minerals in einem an beiden Enden offenen Glasrohre mittels einer Spiritus- oder Gaslampe erhitzt, oder indem man sie auf einer Unterlage von Holzkohle, oder mit Hilfe einer Pinzette mit Platinspitzen der Lötrohrflamme aussetzt, an welcher man zwei verschiedene Teile, die innere oder Reduktionsflamme und die äussere oder Oxydationsflamme unterscheidet. Während der Erhitzung beobachtet man alle an dem Minerale wahrnehmbaren Erscheinungen: ob es Wasser verliert, ob es leicht, schwer oder unschmelzbar ist, ob es ruhig oder mit Aufblähen, Schäumen u. s. w. schmilzt, ob es sich ganz oder teilweise verflüchtigt, mit oder ohne Geruch, die Kohle in der Umgebung mit Beschlag bedeckend oder nicht u. s. w. Zur weiteren Prüfung schmilzt oder erhitzt man eine Probe des Minerals in der Flamme mit oder ohne Hilfe des Lötrohrs, unter Zusatz irgend einer auf seine Masse einwirkenden Substanz. Die wichtigsten dabei in Betracht kommenden Reagentien sind: Soda, Borax, Phosphorsalz, Kobaltauflösung (Kobaltnitrat) und einige andere.

Wo die Prüfung auf trockenem Wege nicht ausreicht, die Bestandteile eines Minerals auszumitteln, wendet man die Prüfung auf nassem Wege an. Dieselbe wird dadurch herbeigeführt, dass man das Mineral in kleinen Stücken oder zu feinem Pulver zerrieben, in Wasser oder in Säuren löst und dann die Lösung mit bestimmten Reagentien versetzt, durch welche die einzelnen Bestandteile des Minerals nacheinander und mit bestimmten, für jeden Bestandteil charakteristischen Eigenschaften herausgefällt werden.

Die Beschreibung der Mineralien haben wir aus Zweckmässigkeitsgründen bei dem Vorkommen der einzelnen Elemente eingereiht.

ORGANISCHE CHEMIE.

Einleitung.

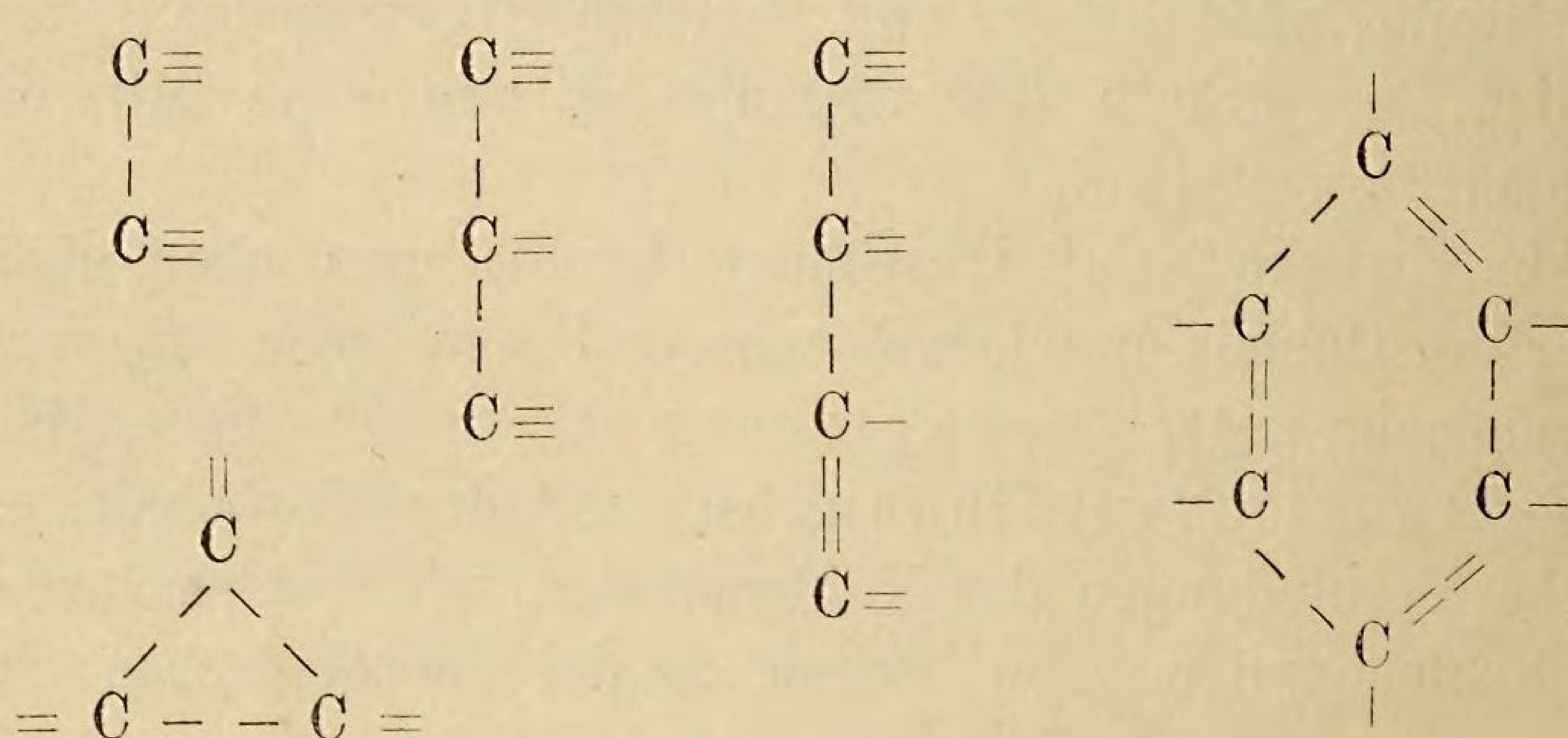
§ 1. **Begriff der organischen Chemie.** Unter organischer Chemie hat man früher die Chemie der aus dem Pflanzen- und Tierreiche stammenden Substanzen im Gegensatz zu der Chemie der mineralischen oder unorganischen Materie, der anorganischen Chemie, verstanden und angenommen, dass die Pflanzen- und Tiersubstanzen nicht durch blosse chemische Kräfte, sondern nur durch den Lebensprozess unter dem Einfluss einer besonderen Kraft, der sogenannten Lebenskraft, erzeugt werden könnten. Diese Annahme musste jedoch aufgegeben werden, nachdem es gelungen war, zahlreiche organische Verbindungen, die wir als Bestandteile pflanzlicher und tierischer Organismen kennen, künstlich, ausserhalb des Organismus und ohne Mitwirkung desselben darzustellen.

Aus Zweckmässigkeitsgründen behält man aber die Einteilung der Chemie in anorganische und organische bei, versteht aber nunmehr unter „organischer Chemie“ die „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ mit dem Vorbehalt, einige einfache Verbindungen des Kohlenstoffes, wie Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd u. s. w. schon in der anorganischen Chemie abzuhandeln.

Der Begriff organisch darf jedoch nicht mit dem Begriff organisiert verwechselt werden, denn unter organisiertem Stoff versteht man solche organische Substanzen, welche eine besondere äussere Form zeigen, die immer Produkt des pflanzlichen oder tierischen Lebensprozesses ist und nicht künstlich aus den Elementen aufgebaut werden kann. So zeigt der Zellstoff — ein organischer Körper — in Form einer Pflanzenzelle oder als Aggregat vieler Zellen in Form eines Gewebes, einer Faser u. s. w. diese organisierte Struktur. Die organisierte Struktur kann durch Auflösen zerstört werden, und der durch Fällen aus der Lösung in formloser pulveriger Gestalt erhaltene Zellstoff ist chemisch unverändert, er bleibt, was er war: ein organischer Körper.

§ 2. **Zusammensetzung und allgemeine Eigenschaften der organischen Verbindungen.** Kohlenstoff enthalten nach § 1 alle die Körper, die wir heute zu den organischen Verbindungen rechnen. Ausser dem Kohlenstoff beteiligt sich an der Zusammensetzung fast aller organischen Verbindungen der Wasserstoff, die meisten enthalten ausserdem noch Sauerstoff, sehr viele Stickstoff und eine kleinere Anzahl noch Schwefel und Phosphor. Die Verbindungen dieser Elemente, von denen man die vier ersten demgemäss häufig als Organogene bezeichnet, bilden das wesentliche Material für den Aufbau der pflanzlichen und tierischen Organismen. Im übrigen gibt es kaum ein Element, das nicht in organischen Verbindungen vorkommt oder nicht in dieselben eingeführt werden kann.

Die grosse Anzahl der organischen Verbindungen hat ihren Grund in der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes und darin, dass die Atome dieses Elementes in hervorragender Weise die Fähigkeit besitzen, sich untereinander zu Ketten oder Ringen in der Weise zu vereinigen, dass von der Gesamtwertigkeit der Kohlenstoffatome ein Teil zur Bindung anderer Elemente übrig bleibt:



Die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffes sind diejenigen, welche ausser Kohlenstoff nur Wasserstoff enthalten, die Kohlenwasserstoffe. Die einfachsten Kohlenwasserstoffe wiederum sind das Methan oder Grubengas CH_4 und das Äthylen C_2H_6. Aus diesen und anderen Kohlenwasserstoffen lassen sich alle organischen Verbindungen ableiten und können dieselben deshalb als Abkömmlinge oder Derivate (Halogen-, Sauerstoff-, Stickstoffderivate u. s. w.) der Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden.

§ 3. **Isomerie.** Substanzen von gleicher prozentischer Zusammensetzung besitzen oft ganz verschiedene chemische Eigenschaften. Man nimmt an, dass die Atome innerhalb der Moleküle dieser verschiedenen Körper in verschiedener Weise angeordnet sind und nennt derartige Verbindungen im allgemeinen *isomer*. Man unterscheidet folgende Fälle von Isomerie:

1. *Isomer im engeren Sinne.* Die Körper, welche dieser Gruppe angehören, haben bei gleicher prozentischer Zusammensetzung auch das *gleiche Molekulargewicht*.

Die einfachsten Kohlenwasserstoffe sind die der Reihe $C_n H_{2n+2}$; Fälle von Isomerie können bei diesen nur dadurch bedingt sein, dass die Kohlenstoffatome in verschiedener Weise mit einander verbunden sind. Die drei ersten Glieder können daher nicht in isomerer Form existieren, und wir kennen auch keine solche, sondern nur die folgenden:

Methan	Äthan	Propan
CH_4	CH_3 \| CH_3	CH_3 \| CH_2 \| CH_3

Das vierte Glied leitet sich vom Propan dadurch ab, dass ein Atom H durch CH_3 (Methyl) vertreten wird. Diese Ersetzung kann aber an einem der am Ende der Kette befindlichen Atome oder an dem mittleren stattfinden, wodurch zwei Isomere entstehen, welche bekannt sind:

Butan	Isobutan
CH_3 \| CH_2 \| CH_2 \| CH_3	CH_3 \| $HC-CH_3$ \| CH_3

Vom nächsten Gliede sind drei Isomere möglich, welche alle dargestellt worden sind:

Pentan	Isopentan	Tetramethylmethan
CH_3 \| CH_2 \| CH_2 \| CH_2 \| CH_3	CH_3 CH_3 \ / CH \| CH_2 \| CH_3	CH_3 \| $H_3C-C-CH_3$ \| CH_3

Bei den höheren Gliedern steigt die Zahl der möglichen Isomerien, wie folgende Tabelle zeigt:

Anzahl der Kohlenstoffatome	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
„ „ Kohlenwasserstoffe	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75

Von diesen sind aber bis jetzt nur verhältnismässig wenige bekannt.

Die Kohlenwasserstoffe mit unverzweigter Kette nennt man normale Kohlenwasserstoffe, die mit verzweigter Kette Isokohlenwasserstoffe.

Wird in einem Kohlenwasserstoff ein Atom H durch ein einwertiges Element oder Radikal ersetzt, so erhält man die Verbindungen der Alkoholradikale (Alkyle): hier fängt die Isomerie schon im dritten Gliede an, denn wir kennen zwei Propylalkohole, $C_3 H_8 O$:

Primär	Sekundär
CH_3	CH_3
\|	\|
CH_2	$CH . OH$
\|	\|
$CH_2 . OH$	CH_3

Ferner sind vier Blutylalkohole, $C_4 H_{10} O$, bekannt, und das Gesetz der Atomverkettung verlangt diese Zahl:

Primär	Sekundär	Isoalkohol	Tertiär
CH_3	CH_3	$CH_3\ CH_3$	$CH_3\ CH_3$
\|	\|	\\ /	\\ /
CH_2	CH_2	CH	$C . OH$
\|	\|	\|	\|
CH_2	$CH . OH$	$CH_2 . OH$	CH_3
\|	\|		
$CH_2 . OH$	CH_3		

Amylalkohole, $C_5 H_{12} O$, können der Theorie nach acht existieren, welche alle bekannt sind.

2. Polymerie. Ist bei isomeren Verbindungen das Molekulargewicht ein verschiedenes (multiples), so nennt man dieselben polymer. Beispiele solcher Verbindungen sind:

Äthylen	$C_2 H_4$	Formalaldehyd	$C H_2 O$
Propylen	$C_3 H_6$	Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$
Butylen	$C_4 H_8$	Milchsäure	$C_3 H_6 O_3$
Pentylen	$C_5 H_{10}$	Traubenzucker	$C_6 H_{12} O_6$

§ 4. **Homologe Reihen.** Viele organische Verbindungen, welche einander in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich sind und sich in ihrer Zusammensetzung immer

um je CH_2 von einander unterscheiden, nennt man homologe Verbindungen und eine Reihe solcher Körper eine homologe Reihe. Homologe Reihen repräsentieren z. B. die folgenden:

Methan	CH_4	Methylalkohol	CH_4O	Ameisensäure	CH_2O_2
Äthan	C_2H_6	Äthylalkohol	C_2H_6O	Essigsäure	$C_2H_4O_2$
Propan	C_3H_8	Propylalkohol	C_3H_8O	Propionsäure	$C_3H_6O_2$
Butan	C_4H_{10}	Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	Buttersäure	$C_4H_8O_2$
Pentan	C_5H_{12}	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$
Hexan	C_6H_{14}	Caprylalkohol	$C_6H_{14}O$	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$
Heptan	C_7H_{16}	Önanthylalkohol	$C_7H_{16}O$	Önanthylsäure	$C_7H_{14}O_2$
etc.		etc.		etc.	

Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen chemischen Charakter. Entweder sind die Glieder alle indifferente Kohlenwasserstoffe, alle Alkohole oder alle Säuren, oder alle Basen u. s. w. Die Verschiedenheiten homologer Körper in ihren Eigenschaften sind wie die Verschiedenheiten in ihren Zusammensetzungen, Abstufungen. Es zeigt sich dies am besten bei der Beobachtung der Siedepunkte der Verbindungen. Für jede CH_2, welche eine solche Verbindung mehr enthält, erhöht sich in obigen Reihen der Siedepunkt regelmässig um circa 19°. Äthylalkohol siedet bei 78°, Propylalkohol bei 97°, Butylalkohol bei 117° u. s. w. Die Ameisensäure siedet bei 100,8°, die Essigsäure bei 118°, die Propionsäure bei 140,7° u. s. w., so dass sich der Siedepunkt der übrigen Verbindungen einer homologen Reihe aus dem Siedepunkt einer derselben berechnen lässt.

Verbindungen mit kettenförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome.

(Aliphatische Verbindungen.)

Die zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen sind Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen mit offener Kohlenstoffkette und werden häufig auch als Fettkörper bezeichnet, weil sie zum Teil Bestandteile der Fette, zum Teil daraus abgeleitete Verbindungen sind oder wenigstens zu denselben in sehr inniger Beziehung stehen.

§ 5. Kohlenwasserstoffe.

Verbinden sich Kohlenstoffatome, die in einer offenen Kette in der Weise miteinander verbunden sind, dass jedes derselben

eine Verwandtschaftseinheit zur Anziehung des anderen verbraucht hat (einfache Bindung) mit dem Maximum von Wasserstoffatomen, so entstehen Kohlenwasserstoffe von der Formel C_2H_{2n+2}, welche Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine genannt werden. Wird in diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen ein oder mehrere Wasserstoffatome entfernt, so bleiben Kohlenwasserstoffreste, welche 1, 2, 3, 4, 5 und 6 freie Verwandtschaftseinheiten enthalten und in Verbindungen eine diesen freien Affinitäten entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen oder Atomen anderer Elemente substituieren können.

	einwertig	zweiwertig	dreiwertig	vierwertig
Aus CH_4 Methan	wird CH_3 Methyl	—	—	—
„ C_2H_6 Äthan	„ C_2H_5 Äthyl	C_2H_4 Äthylen	C_2H_3 Äthenyl	C_2H_2 Acetylen
„ C_3H_8 Propan	„ C_3H_7 Propyl	C_3H_6 Propylen	C_3H_5 Propenyl	C_3H_4 Allylen
„ C_4H_{10} Butan	„ C_4H_9 Butyl	C_4H_8 Butylen	C_4H_7 Butenyl	C_4H_6 Crotonylen
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

Man hat diesen Kohlenwasserstoffradikalen nach ihren Hydroxyden, den Alkoholen, den Namen Alkoholradikale oder Alkyle gegeben. Sie verhalten sich den Metallen analog; nur die geradwertigen derselben können isoliert werden.

Die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Paraffine) und Äthylenreihe (Olefine) bilden sich allgemein bei der trockenen Destillation des Holzes, der Braunkohlen, Steinkohlen etc. und bei der langsamen Zersetzung von Pflanzen- und Tierstoffen, daher Petroleum der Hauptmenge nach ein Gemenge dieser Kohlenwasserstoffe ist.

Die vier ersten Glieder der Methan- und die drei ersten Glieder der Äthylenreihe sind gasförmig, die nächstfolgenden sehr flüchtige Flüssigkeiten; der Siedepunkt steigt mit Zunahme von CH_2 (s. § 4) und die höchsten Glieder von etwa $C_{16}H_{34}$ an sind fest und krystallinisch. Alle sind unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Alle mit Ausnahme des Methans brennen mit mehr oder weniger stark leuchtender, russender Flamme.

Methan, CH_4 und Äthylen, C_2H_4, die Repräsentanten der Methan- und Äthylenreihe, sind schon in der anorganischen Chemie besprochen worden.

Acetylen, $C_2H_2 = HC:CH$, der Repräsentant der Acetylenreihe (Acetylene) tritt immer auf, wenn kohlen- und wasserstoffhaltige Körper unvollständig verbrennen. Es bildet sich ferner, wenn zahlreiche organische Verbindungen, wie Äther, Alkohol, Äthylen und höher zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe, einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden.

Lässt man die nicht leuchtende Flamme eines Bunsen'schen Brenners nach starker Verkleinerung derselben durch geringe Bewegung der Luft zurückschlagen, so dass das Gas an der Ausströmungsöffnung im Innern des Messingrohres mit kleiner leuchtender Flamme fortbrennt, so bemerkt man bald einen starken Geruch nach Acetylen, der so intensiv ist, dass man dadurch leicht erkennen kann, dass und wo eine Gasflamme zurückgeschlagen ist.

Das Acetylen ist ein farbloses, widrig riechendes Gas, welches entzündet mit starkleuchtender und russender Flamme verbrennt. Mit Metallen bildet es Verbindungen von eigentümlicher Zusammensetzung. Leitet man Acetylen durch eine Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak, so bildet sich ein roter stark explodierender Niederschlag von Acetylenkupfer, $C_2Cu_2 + H_2O$. Seitdem man Calciumkarbid, C_2Ca durch Zusammenschmelzung von Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen leicht darstellen kann, dient die Zersetzung dieses Karbids durch Wasser zur technischen Gewinnung von Acetylen zu Beleuchtungszwecken:

$$\underset{\text{Calciumkarbid}}{C_2Ca} + 2\,H_2O = \underset{\text{Acetylen.}}{C_2H_2} + Ca(OH)_2$$

Petroleum (Steinöl, Erdöl), quillt in mehreren Gegenden, z. B. am kaspischen Meere (Baku), bei Tegernsee in Bayern, bei Pechelbronn im Elsass etc. aus der Erde, und wird mittels Bohrungen in mehreren Distrikten Nordamerikas (Pennsylvanien, Kanada), in Galizien und im Kaukasus in grossartigem Massstabe gewonnen. Das Petroleum wird als das Produkt einer der trockenen Destillation analogen, allmählichen Zersetzung untergegangener pflanzlicher oder auch tierischer Organismen betrachtet. Das amerikanische Petroleum besteht fast ausschliesslich aus Paraffinen, das kaukasische und galizische überwiegend aus anderen Kohlenwasserstoffen.

Das rohe Petroleum wird behufs seiner Verwendung als Beleuchtungsmaterial in den Petroleumraffinerien destilliert und das Destillat nach der Behandlung mit Schwefelsäure, Natron-

lauge und Waschen mit Wasser der fraktionierten Destillation (Destillation mit gesonderter Auffangung der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Anteile des Destillats) unterworfen. Die Destillationsprodukte kommen unter verschiedenen Namen in den Handel und finden die mannigfachste Verwendung.

Der Petroleumäther (Erdöläther), eine sehr bewegliche, wasserhelle, ätherisch riechende Flüssigkeit, enthält die bei 40° bis 70° siedenden Bestandteile des Petroleums (Pentan und Hexan), hat ein V.-G. von 0,65 bis 0,67, entzündet sich bei Annäherung einer Flamme sofort und meist mit Explosion, und dient zum Auflösen von Harzen, Kautschuk und Oelen.

Benzin oder Gasolin (Hexan und Heptan) ist der bei 70° bis 90° siedende Anteil von dem V.-G. 0,70 bis 0,72 und dient zur Extraktion der Oele aus den Samen, zur Wollentfettung und zum Betriebe von Luftgasmaschinen; Ligroin (Heptan und Oktan) die bei 90° bis zu etwa 150° siedenden Anteile vom V.-G. 0,72 bis 0,75 dienen zum Ausbringen von Fettflecken, als Leuchtmaterial in besonders konstruierten Lampen (Ligroinlampen), sowie zum Karbonisieren von Leuchtgas, als Ersatz für Terpentinöl zu Farbenanstrichen und als Farbenverdünnungsmittel.

Das raffinierte Petroleum ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, bläulich schwach fluoreszierend, hat ein V.-G. 0,79 bis 0,82, entzündet sich bei Annäherung einer Flamme nicht unmittelbar, sondern erst, nachdem es auf 40° bis 45° erwärmt ist und fängt erst bei 170° an zu sieden. Es löst Fette und Harze etc., aber in geringerem Grade als Petroleumäther, Benzin und Ligroin. Es wird vorzüglich als Leuchtmaterial benützt.

Das Paraffinöl, Schmieröl oder Vulkanöl enthält die schwerstflüchtigen, erst über 300° übergehenden Bestandteile. Es ist dickflüssig, braun, im reinen Zustande fast farblos, hat ein V.-G. von 0,84 und 0,94 und wird teils als Schmiermittel, teils zur Leuchtgasbereitung verwendet.

Paraffin. Das Paraffin ist ein Gemenge der bei gewöhnlicher Temperatur festen Paraffine und scheidet sich beim Erkalten aus der bei der Rectifikation des Petroleums und der Teeröle zuletzt übergehenden ölartigen Flüssigkeit ab. Es ist eine geruch- und geschmacklose, weisse, alabasterartig durchscheinende, krystallinische Substanz vom V.-G. 0,87 bis 0,94. Beim Erwärmen wird es weich und knetbar, schmilzt zwischen 45° und 65° und verflüchtigt sich bei etwa 400°, aber nicht ganz ohne Zersetzung. Es löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in fast allen flüchtigen und fetten Ölen und mischt sich in allen Verhältnissen mit Stearinsäure, Wachs,

Fetten und Harzen. Es dient zur Anfertigung von Kerzen (Paraffinkerzen), als Schmiermittel, zum Wasserdichtmachen der Zeuge u. s. w.

Das unter dem Namen Vaselin (Mineralfett) in den Handel kommende Paraffin ist eine weiche gelbliche, salbenartige Masse, die bei 50° schmilzt, ganz frei von Säure ist, nie eintrocknet, sich nie oxydiert und nicht ranzig wird. Es dient zur Bereitung von Salben und Pomaden, zum Einölen von Maschinen und als Schutzmittel gegen Rost.

§ 6. Halogensubstitutionsprodukte.

Methylchlorid oder **Chlormethyl** (Monochlormethan), $C H_3 Cl$, entsteht neben Clorwasserstoff durch Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes auf ein Gemenge von gleichen Raumteilen Methan und Chlor. Gewöhnlich stellt man es durch Erhitzen eines Gemenges von Holzgeist, Schwefelsäure und Kochsalz dar. Es ist ein farbloses angenehm riechendes Gas, welches sich bei — 22° zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Dichlormethan (Methylenchlorid), $C H_2 Cl_2$, ist flüssig.

Trichlormethan oder **Chloroform**, $C H Cl_3$, entsteht bei der Destillation des Alkohols mit Chlorkalk, sowie beim Kochen von Chloral oder Chloralhydrat mit Natronlauge. Es ist eine farblose, bewegliche, eigentümlich süsslich ätherisch riechende Flüssigkeit, welche das V.-G. 1,5 hat und bei 62° siedet. Es lösst sich sehr wenig in Wasser, reichlich in Alkohol und Äther und ist nur schwer entzündlich. Sein Dampf, eingeatmet, wirkt anästetisch, d. h. erzeugt eine vorübergehende Gefühl- und Bewusstlosigkeit, weshalb es häufig bei schmerzhaften Operationen gebraucht wird. Ausserdem dient es als Lösungsmittel für Fette und Harze, Jod etc.

Tetrachlormethan, Chlorkohlenstoff, $C Cl_4$, ist flüssig.

Ganz analog sind die Brom- und Jodderivate. Am wichtigsten von denselben ist das Jodoform oder Trijodmethan, $C H J_3$, ein gelbes, eigentümlich riechendes, in Wasser unlösliches Pulver. Es dient als Antiseptikum, d. h. als gährungs- und fäulniswidrige Substanz.

Äthyljodid oder **Jodäthyl**, $C_2 H_5 J$, stellt man dar, indem man zu einer Auflösung von Jod in absolutem Alkohol trockenen Phosphor in kleinen Stücken setzt, bis Entfärbung eingetreten ist. Dann fügt man von neuem Jod und Phosphor zu. Es ent-

steht dadurch zuerst Phosphortrijodid, welches sich dann mit dem Alkohol in Äthyljodid und phosphorige Säure umsetzt:

$$3\,C_2H_5.OH + PJ_3 = 3\,C_2H_5J + H_3PO_3$$

Alkohol Jodäthyl.

Die Flüssigkeit wird mit Wasser geschüttelt, welches die phosphorige Säure aufnimmt und dann durch Destillation über Calciumchlorid gereinigt. Das Jodäthyl ist eine farblose, eigentümlich ätherisch und etwas lauchartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Sie hat das V.-G. 1,94, siedet bei 72°, ist in Wasser fast unlöslich, aber mit Alkohol und Äther mischbar. Es geht mit anderen Verbindungen sehr leicht doppelte Zersetzungen ein und findet deshalb häufig Anwendung, um andere Äthylverbindungen darzustellen; ausserdem dient es zu Inhalationen bei Asthma.

§ 7. Alkohole.

Wenn in einem Kohlenwasserstoff ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe OH, ersetzt wird, so entstehen Hydroxyde, welche hinsichtlich ihres chemischen Charakters mit den Hydroxyden der Metalle vergleichbar sind und als Alkohole bezeichnet werden:

$Na.OH$ — Natriumhydroxyd

$C_2H_5.OH$ — Äthylhydroxyd oder Äthylalkohol.

Die Alkohole sind hiernach als Hydroxylverbindungen der Alkoholradikale zu definieren. Für jede in dem Alkohol enthaltene OH-Gruppe gewinnt der Alkohol eine durch die Anzahl dieser OH-Gruppen ausdrückbare Wertigkeit; einwertige, zweiwertige oder mehrwertige Alkohole. So ist der gewöhnliche oder Äthylalkohol $C_2H_5.OH$ ein einwertiger, Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ ein dreiwertiger Alkohol.

Ferner unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. In den gewöhnlichen oder primären Alkoholen ist das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom nur mit einem anderen Kohlenstoffatom und zwei Atomen Wasserstoff, in den sekundären mit zwei Atomen Kohlenstoff und einem Atom Wasserstoff und in den tertiären mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden (s. § 3).

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln gehen die primären und sekundären Alkohole leicht in sauerstoffreichere Verbin-

dungen (Aldehyde, Ketone und Säuren) über, während die tertiären Alkohole ohne völligen Zerfall des Moleküls nicht oxydierbar sind; so liefert Äthylalkohol durch Oxydation Essigsäure:

$$CH_3 . CH_2OH + O_2 = CH_3 . COOH + H_2O.$$

Die Alkohole lassen sich aus den entsprechenden anderen Substitutionsproduckten, insbesondere den Halogensubstitutionsprodukten darstellen. Aus letzteren erhält man sie durch Einwirkung von wasserübertragenden Agentien (wässeriges Kali oder besser feuchtes Silberoxyd) auf die Halogenverbindung:

$$\underset{\text{Jodäthyl.}}{2C_2H_5J} + Ag_2O + H_2O = \underset{\text{Äthylalkohol.}}{2C_2H_5OH} + 2AgJ$$

Methylalkohol, $CH_3 . OH$, bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und wird deshalb auch Holzgeist genannt. Er ist eine farblose Flüssigkeit, die ähnlich dem gewöhnlich Alkohol riecht, das V.-G. 0,81 hat, bei 66° siedet und sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt. Er löst gleich dem Alkohol Harze, flüchtige Öle und viele andere Körper und kann statt dessen als Brennmaterial und Lösungsmittel verwendet werden.

Äthylalkohol, $C_2H_5 . OH = CH_3 . CH_2OH$, gewöhnlich kurzweg Alkohol oder Weingeist genannt, bildet sich bei der geistigen Gährung des Zuckers. Der dabei eintretende Zerfall des Zuckers (Traubenzucker) kann durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Äthylalkohol}}{2C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{2CO_2}$$

ausgedrückt werden.

Die durch Gährung aus verschiedenen zuckerhaltigen Materialien erhaltene alkoholhaltige Flüssigkeit wird destilliert, wobei man den Alkohol mit viel Wasser gemischt erhält (Rohspiritus). Der Siedepunkt des ersteren liegt bei 78° C., also namhaft tiefer als jener des Wassers. Unterwirft man demnach das Destillat wiederholt der Destillation bei gelinder Wärme (rektifizieren), so erhält man einen stärkeren, konzentrierteren Alkohol von namhaft vermindertem Wassergehalt. Durch Destillation allein gelingt es jedoch nicht, den Alkohol vollständig vom Wasser zu trennen, da sich den Dämpfen des Alkohols immer auch Wasserdampf beimengt und beide sich gemeinschaftlich in der Vorlage verdichten. Um wasserfreien,

sog. absoluten Alkohol zu erhalten', muss man Mittel anwenden, welche das Wasser chemisch binden und so hindern, sich gleichzeitig mit dem Alkohol zu verflüchtigen. Am geeignetsten hierzu sind geschmolzenes Calciumchlorid oder gebrannter Kalk, mit welchem man den konzentrierten Alkohol in einem Destillationsgefässe einige Tage stehen lässt, worauf das ganze bei gelinder Wärme destilliert wird.

Der reine oder absolute Alkohol ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem geistigen Geruch und brennendem Geschmack. Er hat das V.-G. 0,794, siedet bei 78° und wird erst bei — 130° fest. Der Alkohol ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer, wenig leuchtender Flamme. Wasser zieht er mit grosser Begierde an und mischt sich damit in allen Verhältnissen.

Der Alkohol ist ähnlich dem Wasser ein allgemeines Lösungsmittel sowohl für Gase und Flüssigkeiten, als auch für feste Körper. Starker Alkohol wirkt giftig, mit Wasser verdünnt bewirkt er in grösserer Menge genossen, vorübergehende Vergiftungserscheinungen (Rausch), mässig genossen veranlasst er eine erhöhte Thätigkeit der Atmungsorgane und damit eine gewisse Aufregung; er ist der wirksame Bestandteil der geistigen Getränke (Bier, Wein, Liköre).

Mischungen des Alkohols mit Wasser dienen zur Bereitung von Tinkturen, d. h. Auszügen wirksamer Arzneistoffe aus Pflanzen, als Auflösungsmittel für Harze, ätherische Öle, Farbstoffe u. s. w., zur Konservation anatomischer Präparate, als Brennmaterial in den Weingeistlampen etc. Alkohol, der nicht zu Genusszwecken dienen soll, wird durch Methylalkohol und Pyridinbasen denaturiert.

Nach dem verschiedenen Alkoholgehalt unterscheidet man gewöhnlich folgende Gemische:

	Volumgewicht	Alkohol in Gewichtsprozenten	Alkohol in Volumprozenten
Branntwein und Franzbranntwein .	0,943	38	45
Weingeist (Brennspiritus)	0,902	57	65
Sprit	0,877	68	75
Höchstrektifizierter Weingeist . . .	0,834	85	90
Käuflicher absoluter Alkohol . . .	0,800	97	98

Amylalkohol, $C_5H_{11}(OH)$, existiert in 8 isomeren Modifikationen, von denen der Isoamylalkohol (Gährungsamylalkohol) $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2(OH)$, die wichtigste ist. Derselbe ist ein Hauptbestandteil des sogenannten Fuselöls, welches bei dem Rektifizieren des Kartoffel- und Kornbranntweins als Nebenprodukt erhalten wird. Er ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem, stark zum Husten reizenden Geruch, hat ein V.-G. von 0,82, siedet bei 132° und ist in Wasser wenig, dagegen aber leicht in Alkohol und Äther löslich. Er dient zur Darstellung angenehm riechender Fruchtäther.

Äthylenalkohol oder **Glykol**, $C_2H_4(OH)_2 = CH_2OH . CH_2OH$, wird dargestellt, indem man Äthylenbromid mit Kaliumkarbonat unter Rückfluss zum Sieden erhitzt:

$$\underset{\text{Äthylendibromid.}}{C_2H_4Br_2} + K_2CO_3 = \underset{\text{Äthylenalkohol.}}{C_2H_4(OH)_2} + 2KBr$$

Er bildet eine farblose, etwas dickliche, süss schmeckende Flüssigkeit, die bei 197° siedet und sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt.

Glycerin oder Propenylalkohol (Ölsüss), $C_3H_5(OH)_3 = CH_2(OH) . CH(OH) . CH_2(OH)$, findet sich als Ester der Säuren der Fettsäure- und Ölsäurereihe in den Fetten, bei deren Verarbeitung (zu Seifen und Kerzen) es als Nebenprodukt gewonnen wird. In kleiner Menge bildet sich das Glycerin bei der geistigen Gährung des Zuckers und findet sich daher auch im Wein und Bier. Es bildet eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit, welche selbst bei starkem Erkalten flüssig bleibt, besitzt einen deutlich süssen Geschmack, ein V.-G. von 1,27, zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol, ist aber in Äther unlöslich. Bei 290° siedet es fast unzersetzt, bei 310° beginnt Zersetzung unter Verbreitung eines stechenden Geruches.

Das Glycerin findet Anwendung als äusserliches Heilmittel, als Zusatz von Pomaden, Seifen und Salben, zum Aufnehmen von Blütengerüchen statt fettem Öle, zum Versüssen der Getränke, als nicht eintrocknenden Zusatz zu Druckfarben, zu Modellierthon, zur Copiertinte, für die Masse der Buchdruckwalzen, zum Befeuchten der Tierblase, damit sie nicht trocknet, zur Füllung der Gasuhren u. s. w.

§ 8. **Ester** und **Äther.**

Wie bei den Hydroxyden der Metalle, lässt sich auch bei den Alkoholen das Hydroxyl durch ein einfaches oder zusammengesetztes elektronegatives Radikal (Säureradikal) ersetzen, wobei den metallischen Salzen ähnlich konstituierte Verbindungen, die Alkoholradikalsalze oder sogenannten Ester gebildet werden.

$$C_2H_5 . OH + HNO_3 = (C_2H_5)NO_3 + H_2O$$

Äthylnitrat oder Salpetersäureäthylester

$$2\,C_2H_5 . OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2SO_4 + H_2O$$

Normales Äthylsulfat oder Schwefelsäureäthylester

$$C_2H_5 . OH + H_2SO_4 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} SO_4 + H_2O$$

Saures Äthylsulfat oder Äthylschwefelsäure.

Behandelt man die Ester und Estersäuren mit Basen, so entsteht ein Metallsalz und der Alkohol wird zurückgebildet. Man nennt diese doppelte Zersetzung Verseifung:

$$(C_2H_5)NO_3 + Na . OH = C_2H_5 . OH + NaNO_3$$

Äthylnitrat — Äthylalkohol.

Die Anhydride der Alkohole, welche sich zu den Alkoholen wie die Metalloxyde zu den Metallhydroxyden verhalten, werden Äther genannt. So erhält man Äthyläther, wenn man Äthylschwefelsäure mit Alkohol auf etwa 140° erhitzt.

$$C_2H_5 . OH + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} SO_4 = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$$

Äthylalkohol — Äthyläther.

Die Äther lassen sich in zwei Gruppen einteilen, deren erste — die sogenannten einfachen Äther — zwei gleichartige Alkoholradikale enthält, z. B. Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$, während in der zweiten — die der sogenannten gemischten Äther — zwei Alkoholradikale durch Sauerstoff mit einander verbunden sind, z. B. Methyläthyläther $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$.

Äthyläther oder **Äthyloxyd**, $(C_2H_5)_2O$, gewöhnlich einfach Äther genannt, gewinnt man durch Erhitzen des Alkohols mit Schwefelsäure.

Man mischt 5 Tle. Alkohol von 85 Proz. mit 9 Tln. Schwefelsäure, erhitzt die Mischung in einem mit gut gekühlter Vorlage versehenen

geräumigen Kolben, auf 135 bis 140° und lässt in den Kolben fortwährend Alkohol in solcher Menge zufliessen, dass die Temperatur nicht unter 135° sinkt und nicht über 140° steigt, was durch Ablesung an einem eingesenkten Thermometer erkannt wird. Es finden hierbei zwei Reaktionen statt. Zuerst bilden sich Äthylschwefelsäure und Wasser

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5.OH} + H_2SO_4 = \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4} + H_2O$$

Die Äthylschwefelsäure wirkt bei 140° auf ein zweites Molekül Alkohol ein, wobei wieder H für Äthyl ausgetauscht wird und Äther und Schwefelsäure entstehen:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4} = H_2SO_4 + \underset{\text{Äther.}}{(C_2H_5)_2O}$$

Man sieht ein, dass, sobald das bei der ersten Reaktion gebildete Wasser und der bei der zweiten Reaktion gebildete Äther sich verflüchtigt haben, wieder die ursprüngliche Menge Schwefelsäure vorhanden ist, welche wieder in obiger Weise auf Alkohol wirkt. Bei fortgesetztem Zusatz von Alkohol bleibt die Reaktion ohne Unterbrechung im Gange, und es lässt sich mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Äther verwandeln.

Der Äther ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem durchdringenden Geruch und brennendem Geschmack. Sein V.-G. ist 0,72, er siedet bei 35°, verdunstet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und veranlasst dabei eine namhafte Temperaturerniedrigung. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Sein Dampf verbrennt, mit Sauerstoff oder Luft gemengt, unter heftiger Explosion, weshalb man beim Handhaben von Äther die Vorsicht beobachten muss, brennende Körper fern zu halten. In Wasser ist der Äther wenig löslich, mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbar. Ein Gemisch von 1 Tl. Äther und 3 Tln. Weingeist wird unter dem Namen Hoffmann'sche Tropfen in der Heilkunde angewendet. Der Äther ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Öle, weshalb er häufig als Extraktionsmittel Anwendung findet.

Wie aus dem gewöhnlichen oder Äthylalkohol der Äthyläther, so entsteht bei gleicher Behandlung aus dem Methylalkohol der Methyläther, $(CH_3)_2O$ und durch Destillation von Methylalkohol mit Äthylschwefelsäure oder von Äthylalkohol mit Methylschwefelsäure, Methyläthyläther $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Äthylnitrit, $(C_2H_5)NO_2$, entsteht neben verschiedenen Oxydationsprodukten durch Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol oder durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Alkohol:

$$\underset{\text{Äthylalkohol}}{2\,C_2H_5.OH} + N_2O_3 = H_2O + \underset{\text{Äthylnitrit.}}{2\,(C_2H_5)NO_2}$$

Das Äthylnitrit ist eine schwach gelbliche, süsslich nach Äpfeln riechende Flüssigkeit, welche bei 18° siedet. Der Salpeteräther der Apotheken ist eine Lösung des Äthylnitrits in Alkohol.

Nitroglycerin oder Glyceryltrinitrat (Trinitrin), $C_3H_5(NO_3)_3$, bildet sich bei Einwirkung eines kalten Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin. Setzt man hierauf Wasser zu, so scheidet es sich als eine ölartige Flüssigkeit ab, die geruchlos ist, sich leicht in Äther, wenig in Wasser löst, scharf aromatisch schmeckt und sehr giftig wirkt. Es hat das V.-G. 1,6, im gefrorenen Zustande 1,74. Es verbrennt ohne Explosion, explodiert aber beim Erhitzen und durch Stoss oder Schlag aufs heftigste.

Das Nitroglycerin wird zu Sprengarbeiten benutzt; um zufällige Explosionen möglichst zu vermeiden, wird es mit einem Drittel seines Gewichts Infusorienerde gemengt, unter dem Namen Dynamit in den Handel gebracht. Dasselbe ist gegen Stösse und Erschütterungen unempfindlich und kann nur durch Knallquecksilber zur Explosion gebracht werden.

§ 9. **Amine** und **Ammoniumbasen.**

Amine und Ammoniumbasen nennt man eine Reihe von Verbindungen, welche man als Derivate des Amoniaks oder des Ammoniums betrachten kann, in denen der Wasserstoff ganz oder teilweise durch Alkyle ersetzt ist, wie folgende Zusammenstellung der entsprechenden Methylverbindungen zeigt:

Amine			Ammoniumbase
Primäres Amin (Amin)	Sekundäres Amin (Imid)	Tertiäres Amin (Nitril)	
$\left.\begin{array}{r}CH_3\\H\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}CH_3\\CH_3\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{array}\right\}N.OH$

Halten mehrwertige Radikale zwei und mehr Ammoniakmoleküle zusammen, so resultieren Polyammoniake oder genauer:

Diamine, Triamine, wenn sie von zwei, drei etc. Molekülen Ammoniak abgeleitet werden; z. B. Äthylendiamin, $\left.\begin{matrix} (C_2H_4)'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$.

Die Alkylamine sind alle ohne Zersetzung flüchtig, riechen dem Ammoniak ähnlich und können wie dieses mit den Säuren durch direkte Anlagerung Salze bilden. Die Amine werden im allgemeinen durch Einwirken der Halogenderivate auf Ammoniak oder bereits teilweise substituierte Ammoniake dargestellt:

$$C_2H_5J + H_3N = (C_2H_5)H_2N + HJ.$$

Methylamin, $CH_3.NH_2$, findet sich neben Di- und Trimetylamin in der Heringslacke und im rohen Holzgeiste. Es bildet ein ammoniakalisch riechendes Gas.

Äthylamin, $C_2H_5.NH_2$, bildet eine ammoniakalisch riechende, leicht bewegliche, bei 19° siedende Flüssigkeit, welche im Wasser in allen Verhältnissen löslich ist. Diäthylamin ist eine im Wasser ebenfalls leicht lösliche, Triäthylamin eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

Das dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd analoge **Tetraäthylammoniumhydroxyd**, $N(C_2H_5)_4.OH$, ist eine starke Base und verseift Fette wie das Kalium- und Natriumhydroxyd.

§ 10. Aldehyde und Ketone.

a) Aldehyde.

Die Aldehyde sind Zwischenglieder zwischen den primären Alkoholen und den entsprechenden Säuren. Bei der Oxydation der primären Alkohole, $R-CH_2OH$, zu den entsprechenden Säuren (s. d.), tritt der neue Sauerstoff nur an dasjenige Kohlenstoffatom, welches schon Sauerstoff in Form von Hydroxyl trägt; das Kohlenstoffradikal R bleibt unverändert. Folglich muss es auch in den Zwischengliedern der Oxydation, den Aldehyden, unverändert geblieben sein, so dass letztere die Konstitution $R-COH$ besitzen; z. B.:

CH_3-CH_2OH	$CH_3-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$	$CH_3-C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$
Äthylalkohol	Acetaldehyd	Essigsäure.

Die Aldehyde enthalten also die Atomgruppe —COH und sind zu betrachten als die Verbindung dieser Gruppe entweder mit einem Atom Wasserstoff $H-COH$ (Formaldehyd) oder einem Alkoholradikal $R-COH$ (alle übrigen).

Die Aldehyde werden durch gemässigte Oxydation der Alkohole erhalten. Sie sind meist flüssig und flüchtig, nehmen leicht Sauerstoff auf, und verwandeln sich daher schon in Berührung mit atmosphärischer Luft langsam in Säuren. Sie wirken stark reduzierend.

Formaldehyd, Methylaldehyd, $CH_2O = H.COH$, erhält man, wenn man einen mit Methylalkoholdämpfen beladenen Luftstrom über eine Platinspirale leitet. Er bildet ein farbloses, stechend riechendes, die Augen und Nase reizendes Gas. Er ist nur als Gas oder in verdünnter Lösung (käufliche Lösung enthält ca. 40%) beständig und wird als Formalin als Desinfektionsmittel benutzt.

Acetaldehyd, C_2H_4O oder $CH_3.COH$, gewöhnlich kurzweg Aldehyd genannt, ist das erste Produkt bei der Oxydation des Äthylalkohols und entsteht dadurch, dass demselben 2 At. H entzogen werden:

$$CH_3.CH_2OH + O = H_2O + CH_3.COH.$$

Man stellt den Aldehyd durch Destillation einer Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und Braunstein dar. Er ist eine farblose, erstickend, in starker Verdünnung angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, welche bei 21° siedet, sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther mischt und ohne Wirkung auf Lackmus ist.

Chloral oder Trichloraldehyd, $CCl_3.COH$, wird durch Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk auf Alkohol erhalten. Es entsteht zunächst Aldehyd und schliesslich Chloralhydrat und Chloralalkoholat, aus welchen Schwefelsäure Chloral in Freiheit setzt:

$$\underset{\text{Chloralhydrat}}{CCl_3.CH(OH)_2} = \underset{\text{Chloral.}}{CCl_3.COH} + H_2O$$

Das Chloral ist eine farblose, durchdringend unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet und sich dem Acetaldehyl sehr ähnlich verhält. Mit Wasser mischt es sich, verbindet sich aber mit wenig Wasser zu dem sogenannten **Chloralhydrat**, $CCl_3.CH(OH)_2$, welche Verbindung weisse Krystalle bildet, bei 120° siedet und in Wasser leicht löslich ist. Natronlauge spaltet Chloral und Chloralhydrat in Chloroform und Natriumformiat.

$$\underset{\text{Chloralhydrat}}{CCl_3.CH(OH)_2} + NaOH = \underset{\text{Natriumformiat}}{H.COONa} + H_2O + \underset{\text{Chloroform.}}{CCl_3H}$$

Das Chloralhydrat wird in der Medizin als schlafmachendes Mittel angewendet.

b) Ketone.

Die sekundären Alkohole geben bei der Oxydation durch Verlust von zwei Atomen Wasserstoff Ketone, Verbindungen, die als Aldehyde zu betrachten sind, in welchen der Wasserstoff durch Alkoholradikale vertreten ist oder als Verbindungen der Karbonylgruppe, CO, mit zwei Alkoholradikalen:

$$\underset{\text{Sekund. Propylalkohol}}{CH_3 . CH(OH) . CH_3} - 2H = \underset{\text{Aceton (Dimethylketon).}}{CO(CH_3)_2}$$

Die Ketone werden meist durch Destillation der Kalksalze organischer Säuren (Ameisensäure ausgenommen) dargestellt.

Die Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden nur dadurch, dass sie nicht reduzierend wirken, da sie selbst nicht oxydabel sind und dass sie ferner auch natürlich nicht zu primären, sondern zu sekundären Alkoholen reduzierbar sind. Es sind meist flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten.

Aceton oder Dimethylketon, $C_3H_6O = CO(CH_3)_2 = CH_3 . CO . CH_3$, entsteht durch starkes Erhitzen von entwässertem Calciumacetat:

$$\underset{\text{Calciumacetat}}{(CH_3 . COO)_2Ca} = CaCO_3 + \underset{\text{Aceton.}}{CO(CH_3)_2}$$

Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit von eigentümlich ätherischem und erfrischendem Geruch, welche bei 57° siedet, sich mit Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischt und brennbar ist. Es ist, ähnlich dem Alkohol, ein gutes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe wie Harze, Farbstoffe, Nitrocellulose u. a. m.

§ 11. Säuren.

Die organischen Säuren oder Karbonsäuren zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine oder mehrere Gruppen Karboxyl, $C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$, COOH oder CO_2H enthalten. Durch die Anzahl der in ihnen enthaltenen Karboxylgruppen wird ihre Basizität bestimmt, d. h. so oft dieselbe in einem Molekül vorhanden, soviel basisch ist die Säure:

Essigsäure $CH_3 . COOH$ einbasisch
Bernsteinsäure $C_2H_2(COOH)_2$ zweibasisch,
Citronensäure $C_3H_5(COOH)_3$ dreibasisch.

Die organischen Säuren gleichen in ihren Reaktionen den Mineralsäuren; sie bilden Salze, Anhydride u. s. w.

a) Fettsäurereihe.

Die Reihe von Säuren, welche man aus den Alkoholen der Methanreihe erhält, wird, da sich die meisten in Tier- und Pflanzenfetten fertig gebildet vorfinden, Fettsäurereihe genannt. Die Fettsäuren haben eine der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2 = C_n H_{2n+1} . COOH$ entsprechende Zusammensetzung und entstehen durch Oxydation der einwertigen Alkohole (s. § 7).

Ähnlich wie bei den Alkoholen ändern sich die Eigenschaften der Fettsäuren fortlaufend mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes. Die Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt bis zur Caprylsäure ($C_8 H_{16} O_2$) sind flüssig, lassen sich unzersetzt überdestillieren (flüchtige Fettsäuren) und sind im Wasser, Alkohol und Äther, in ersterem die höheren Glieder der Reihe freilich sehr schwer löslich. Die übrigen Säuren (eigentliche Fettsäuren) sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, lassen sich nicht ohne Zersetzung oder nur mit überhitzten Wasserdämpfen überdestillieren und sind in Wasser unlöslich, in Alkohol nur in der Siedhitze, in Äther jedoch leicht löslich.

Lässt man die Fettsäuren auf Metallhydroxyde oder Alkohole einwirken, so wird stets nur der Wasserstoff des Karboxyls durch das Metall oder das Alkyl ersetzt, während die mit dem Wasserstoff verbundene Gruppe ihren vollen Zusammenhang behält und wie bei den anorganischen Säuren Säurerest oder Säureradikal genannt wird:

$$(NO_3)H + K(OH) = (NO_3)K + H_2O$$

$$(CH_3 . COO)H + K(OH) = (CH_3 . COO)K + H_2O.$$

Unter gewissen Umständen können jedoch die Säuren noch eine weitere Zersetzung erleiden, indem sie nicht bloss Wasserstoff, sondern Wasserstoff und Sauerstoff (Hydroxyl) abgeben und mit dem nun verbleibenden Rest andere Verbindungen eingehen. So entstehen z. B. durch Behandlung vieler organischer Säuren mit Phosphorpentachlorid, PCl_5, die sogenannten Säurechloride oder Chloride fraglicher Reste; z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 . COOH} + PCl_5 = \underset{\text{Acetylchlorid.}}{CH_3 . COCl} + POCl_3 + HCl$$

Solche Säurereste, welche sich durch ein Minus von OH von den Säuren, oder ein Minus von O von den Säureradikalen

unterscheiden, werden **Acidyle** genannt und erhalten wie die Alkoholradikale besondere, nach den lateinischen Namen der Säure gebildete Namen, z. B.:

CHO, Formyl bei Ameisensäure,
C_2H_3O, Acetyl bei Essigsäure,
C_3H_5O, Propionyl bei Propionsäure.
etc. etc. etc.

Ameisensäure, $CH_2O_2 = H.COOH$, findet sich in den Ameisen, den Brennesseln, den Fichtennadeln u. s. w. Ausser bei der Oxydation von Methylalkohol entsteht sie auch bei der Oxydation vieler anderer Substanzen, wie Zucker, Stärkemehl u. s. w., und wird am besten durch Erhitzen von Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin erhalten. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure.

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{COOH.COOH} = \underset{\text{Ameisensäure.}}{H.COOH} + CO_2$$

Die Ameisensäure, die stärkste der Fettsäuren, ist eine farblose, stechend und nach Ameisen riechende, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, welche bei 101° siedet und ein V.-G. von 1,22 besitzt. Auf der Haut erzeugt sie Blasen. Sie wirkt stark reduzierend, da sie leicht in Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff zerfällt.

Die **ameisensauren Salze** oder **Formiate** sind alle im Wasser löslich.

Essigsäure, $C_2H_4O_2 = CH_3.COOH$, kommt in Form essigsaurer Salze in Pflanzensäften und tierischen Flüssigkeiten, wie im Schweiss vor. Sie bildet sich durch Oxydation des Alkohols und kann ausserdem auf mannigfaltige Weise entstehen, so namentlich bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen, wie Holz, Stärke etc. Über die Erzeugung der Essigsäure aus Alkohol und alkoholhaltigen Flüssigkeiten soll unten das Nähere folgen.

Reine wasserfreie Essigsäure stellt man durch Destillation von Natriumacetat mit Schwefelsäure dar. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, das V.-G. 1,06 hat und bei 16° zu weissen Krystallblättern erstarrt, weshalb man sie auch **Eisessig** nennt. Sie riecht stechend, schmeckt stark sauer, ist sehr ätzend und zerstört die Haut. Sie ist hygroskopisch und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser.

Die aus Wein, Obstsäften, Bier, verdünntem Alkohol erzeugte verdünnte Essigsäure, der Essig, enthält häufig nicht mehr als 2 bis 3 Proz., selten 10 Proz. (Doppelessig oder Essigsprit) Säure.

Die essigsauren Salze oder Acetate sind sämtlich in Wasser löslich und lassen sich meist gut krystallisieren.

Äthylacetat oder Essigester, $(C_2H_5)C_2H_3O_2$, entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Äthylalkohol, Kaliumacetat und Schwefelsäure. Der Essigester hat einen sehr angenehmen erfrischenden Geruch und wird zur Darstellung von Fruchtessenzen verwendet.

Fruchtessenzen sind Ester verschiedener Alkohole, welche in der Parfümerie, zum Aromatisieren von Konfitüren und zur Bereitung limonadenartiger Getränke und Liköre benutzt werden; z. B. Birnäther = Äthyl- und Amylacetat, Äpfeläther = Amylvalerat, Aprikosenäther = Äthylbutyrat und -Valerat, Ananasäther = Äthylbutyrat, Erdbeeräther = Äthylbutyrat und Amylacetat.

Bleiacetat, $(C_2H_3O_2)_2Pb . 3$ aq., im Handel Bleizucker genannt, wird durch Auflösen von Bleioxyd in Essig oder Essigsäure dargestellt. Es krystallisiert in grossen farblosen monoklinen Prismen, welche anfangs süsslich, später widrig metallisch schmecken. Es ist sehr leicht im Wasser ($\frac{60}{100}$) löslich und ist sehr giftig. Die Bleizuckerlösung löst noch Bleioxyd auf und gibt den basischen Bleiessig, welcher durch gewöhnliches Wasser (in Folge des Kohlensäureanhydrid- etc.-Gehaltes desselben) stark getrübt wird; solches Gemisch, Bleiwasser, dient als Wundwasser zur Kühlung bei Quetsch- uud Brandwunden.

Kupferacetat, $(C_2H_3O_2)_2Cu . $ aq., wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation in dunkelgrünen, rhombischen Prismen erhalten. Der Grünspan des Handels besteht aus verschiedenen basischen Kupferacetaten, während die sogenannte Patina oder edler Grünspan (der grüne Überzug aller Bronzestatuen) aus basischen Kupferkarbonaten besteht. Man benutzt den Grünspan als Heilmittel und zur Darstellung grüner Farben. (Schweinfurter Grün, ein Doppelsalz von Kupferarsenit und Kupferacetat, ist sehr giftig und darf deshalb nicht als Anstrich zu Spielwaaren, Wänden, Tapeten, Fensterrouleaus u. s. w. gebraucht werden.)

Valerian- oder **Baldriansäure,** $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9 . COOH$. Man kennt die vier theoretisch möglichen Valeriansäueren, von denen die gewöhnliche Valeriansäure (Isovaleriansäure), $(CH_3)_2CH . CH_2 . COOH$, die wichtigste ist. Sie kommt in der Baldrianwurzel und im Schweisse vor und ist eine in Wasser schwer lösliche, bei 176° siedende Flüssigkeit von baldrianähnlichem Geruch.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2 = C_{15}H_{31} . COOH$, findet sich als Glycerinester (Palmitin) in fast allen Fetten. Sie bildet feine, weisse, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln, die bei 62° schmelzen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_3 = C_{17}H_{35} . COOH$, kommt als Glycerinester (Stearin) neben der Palmitinsäure und Ölsäure in den meisten Fetten vor, namentlich fehlt sie in keinem tierischen Fette und macht den vorwiegenden Bestandteil der festen Fette (Talgarten) der Pflanzenfresser aus. Man stellt sie am besten aus Stearinkerzenmasse, einem Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol dar. Sie stellt silberglänzende, weisse Blättchen dar, schmilzt bei 69° und ist in Alkohol weniger löslich wie die Palmitinsäure.

b) Ölsäurereihe.

Eine andere Reihe homologer Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, welche nach ihrem beststudierten Glied die Ölsäurereihe heisst, unterscheidet sich von den entsprechenden Gliedern der Fettsäurereihe durch ein Minus von 2 H.

Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2 = C_{17}H_{33} . COOH$, ist als Glycerinester (Olëin) in den meisten Fetten, namentlich in flüssigen Fetten enthalten. Bei der Fabrikation der Stearinsäure wird das Olein aus den Fetten ausgepresst. Um die Ölsäure zu isolieren, wird das Olein mit Kalilauge verseift und die erhaltene Lösung des Kaliumoleats mit Salzsäure zersetzt.

Die Ölsäure ist flüssig, farblos, von öliger Konsistenz, ohne Geruch und Geschmack, löst sich in Alkohol und Äther, erstarrt bei 4° und schmilzt dann erst bei 14°. An der Luft nimmt sie rasch Sauerstoff auf und reagiert dann sauer.

Im Anschlusse an die Fett- und Ölsäurereihe besprechen wir hier die Fette.

Fette.

Die in den Organismen sehr verbreiteten, bei den Pflanzen vorwiegend in den Samen, bei den Tieren hauptsächlich im Zellgewebe vorkommenden Fette sind stets Gemenge von normalen Glycerinestern der Fettsäuren und Ölsäuren, also, da das Glycerin ein dreisäuriger Alkohol ist, Triglyceride von der Formel $C_3 H_5 A_3$, wo A das Radikal einer Fett- oder Ölsäure bedeutet, z. B. Glycerylpalmitat $C_3 H_5 (C_{16} H_{31} O_2)_3$. Eine abgekürzte Benennung dieser Glyceride wird durch Anhängung der Silbe -in an den Stamm des Säurenamens gebildet, z. B. Palmitin.

Palmitin und Stearin sind fest, Oleïn flüssig. Je nachdem nun ein Fett mehr von den ersteren oder dem letzteren enthält, sind die Fette bei gewöhnlicher Temperatur fest: feste Fette, oder flüssig: Öle. Sie sind im frischen Zustande geruch-, farb- und geschmacklos und ohne Wirkung auf Lackmus, nehmen aber an der Luft bald, namentlich wenn sie mit Eiweiss, Schleim und anderen fremdartigen Substanzen verunreinigt sind, infolge einer eigentümlichen Zersetzung gelbliche Färbung, üblen Geruch und Geschmack und saure Reaktion an: sie werden ranzig. Alle sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Eiweiss oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine grössere Dichtigkeit erteilen, so bleiben Öle, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendiert und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Äther, ätherischen Ölen, Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich.

Die Fette lassen sich durch überhitzten Wasserdampf, durch Schwefelsäure und durch Kochen mit Alkalien und Erdalkalien, sowie durch Kochen mit Metalloxyden in ihre Komponenten (Glycerin und Säure) unter Aufnahme der Elemente des Wassers spalten, z. B.:

$$\underset{\text{Tristearin}}{C_3 H_5 (C_{17} H_{35} COO)_3} + 3 H_2 O = \underset{\text{Glycerin}}{C_3 H_5 (OH)_3} + \underset{\text{Stearinsäure,}}{3 C_{17} H_{35} COOH}$$

wobei bei der Zersetzung durch Alkalien die entsprechenden

Salze der Fettsäuren, die Seifen, entstehen. Man nennt diesen Prozess Verseifung*).

Seifen. Bei der Verseifung der Fette durch Kalilauge erhält man die Kaliseifen oder Schmierseifen, welche weich sind und nur für bestimmte Zwecke, namentlich zum Walken und Entfetten des Tuches, für Bleichereien u. dergl. angefertigt werden. Durch Natronlauge erhält man die Natronseifen oder festen Seifen; sie dienen für den gewöhnlichen Gebrauch.

Um Natronseifen (Sodaseifen) darzustellen, kocht man ein Fett mit verdünnter Natronlauge so lange, bis die anfangs milchartige Flüssigkeit durchscheinend klar und dick geworden ist, versetzt diese Lösung, den Seifenleim, mit einer hinreichenden Quantität Kochsalz und lässt dieses mit dem Seifenleime einige Zeit kochen. Es wird durch den Zusatz von Kochsalz, das sogenannte Aussalzen, das neu entstandene Produkt abgeschieden, indem die Seifen in einer konzentrierten Kochsalzlösung unlöslich sind. Die Seife sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als eine dickbreiige, durchscheinende Masse an, während sich in der darunter befindlichen Flüssigkeit, der sogenannten Unterlauge, das Kochsalz, die mit der Lauge und dem Fette in das Gemenge gelangten löslichen Salze und andere Verunreinigungen, endlich das durch die Zersetzung des Fettes entstandene Glycerin vorfinden. Beim Erkalten liefert die breiige Masse feste Seife, die man zum Unterschied von wasserreicheren Gemengen Kernseife nennt. Aus der Unterlauge erhält man das Glycerin, indem man dieselbe abdampft und nach dem Herausschaffen der ausgeschiedenen Krystalle in einer Destillierblase bei 193° mit Hochdruckdampf destilliert.

Die Talgkernseife enthält 15 bis 32 Proz. Wasser. Seifen von grösserem Wassergehalte (33 bis 60 Proz.) heissen gefüllte oder geschliffene Seifen. Toiletteseifen sind Seifen, welche mit ätherischen Ölen parfümiert und gewöhnlich verschieden gefärbt sind. Je nach dem Fette, aus dem die Seifen entstanden sind, unterscheidet man sie in Talgseife, Kokosnussölseife, Palmölseife, Baumölseife (Venetianer Seife, Marseiller Seife) u. s. f.

Die Seifen lösen sich in Wasser und noch leichter in Alkohol vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend, die stark alkalisch reagieren. Die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruht hauptsächlich darauf, dass dieselben durch viel Wasser in freies Alkali und unlösliche freie Fettsäure resp. überfettsaure Salze zersetzt werden, wobei das erstere die zu beseitigenden Substanzen auflöst, ohne jedoch in diesem verdünnten Zustande der Faser selbst schädlich zu werden. Die auflösende Wirkung der Seife auf Fett und Schmutz wird durch die grosse Benetzbarkeit fast aller Körper durch Seifenwasser unter-

*) Das Wort Verseifung wird auch auf eine ganze Reihe von Prozessen angewendet, bei welchen, wie bei der Seifenbildung Wasser aufgenommen wird.

stützt. Seifenwasser durchdringt Zeuge, Gewebe u. s. w. viel leichter und vollständiger und befeuchtet die Oberflächen vollkommener als blosses Wasser; es verdrängt die an der Oberfläche der Körper verdichtete Luftschicht leicht und schiebt sich durch Kapillarität zwischen der Oberfläche der zu reinigenden Gegenstände und den anhängenden Schmutzteilen ein, diese loslösend und entfernend.

c) Säuren anderer Reihen.

Milchsäure, $C_3H_5O_3 = C_2H_4(OH).COOH$. Die Gährungsmilchsäure (Äthylidenmilchsäure), $CH_3.CH(OH).COOH$, findet sich in der sauern Milch. Sie entsteht dort aus dem Milchzucker, $C_6H_{12}O_6$, der infolge einer eigentümlichen Gährung (Milchsäuregährung) in 2 Moleküle Milchsäure zerfällt. Sie bildet sich bei Anwesenheit eines entsprechenden Gährungsmittels, aber auch aus den anderen Zuckerarten, und man findet sie daher häufig in gegohrenen Flüssigkeiten, wie Wein, sowie in gesäuerten Pflanzenstoffen, wie Kraut, Gurken u. s. w. Sie ist eine farblose, sirupdicke, stark saure Flüssigkeit vom V.-G. 1,25, löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Ihre Salze sind im Wasser löslich und meistens krystallisierbar.

Die Milchsäure und ihre Homologen bilden die Milchsäurereihe, $C_nH_{2n}O_3$, deren Glieder sich von den entsprechenden Gliedern der Fettsäurereihe dadurch unterscheiden, dass sie an der Stelle eines Wasserstoffatoms der Fettsäure eine Hydroxylgruppe enthalten, weshalb man sie Alkoholsäuren oder Oxysäuren nennt. Sie vereinigen in sich die Charaktere einer Säure mit denen eines Alkohols. Die Milchsäure ist Oxypropionsäure:

$C_2H_5.COOH$	$C_2H_4(OH).COOH$
Propionsäure	Milchsäure.

Oxalsäure, $C_2H_2O_4 = COOH.COOH$. Die Oxalsäure findet sich im Pflanzenreiche (in Oxalis-, Rumex-, Rheumarten etc.) und im Tierreich; z. B. im Harne, im Schweisse u. s. w. Sie bildet sich bei der Oxydation vieler organischer Körper. Rein erhält man die Oxalsäure am besten durch Erhitzen von Zucker oder anderer Kohlehydrate mit Salpetersäure, oder Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. Sie krystallisiert in wasserhaltigen monoklinen Prismen, $C_2H_2O_4 . 2$ aq., die sich in Wasser ($^{10}/_{100}$) und Alkohol lösen. Bei 100^0 schmilzt sie in ihrem Krystallwasser und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure-

anhydrid, Kohlenoxyd und Wasser. Dieselben Produkte entstehen auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Von den Salzen der Oxalsäure, Oxalate genannt, sind die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen unlöslich oder schwer löslich.

Das Kleesalz des Handels ist ein Gemisch des sauren und eines übersauren Kaliumsalzes, $C_2O_4HK + C_2H_2O_4 + 2aq.$, und wird benutzt, um Obst- und Rostflecken aus Papier, Leinwand u. dergl. auszubringen.

Die Oxalsäure und ihre Homologen bilden die Oxalsäurereihe, $C_nH_{2n-2}O_4$, deren Glieder zu den entsprechenden Gliedern der Fettsäuren in der Beziehung stehen, dass ein Atom Wasserstoff in den letzteren durch die Karboxylgruppe ersetzt ist:

H . C O O H	C O O H . C O O H
Ameisensäure	Oxalsäure
C_2H_5 . C O O H	$C_2H_4(COOH)_2$
Propionsäure	Bernsteinsäure

Äpfelsäure (Oxybernsteinsäure), $C_4H_6O_5 = \begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{matrix}$, findet sich im Safte der meisten sauren Früchte und wird aus dem Saft von unreifen Äpfeln oder Vogelbeeren erhalten.

Sie bildet weisse nadelförmige Krystalle, die aus der Luft begierig Wasser anziehen und zerfliessen. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und besitzt einen angenehmen sauren Geschmack.

Weinsäure (Rechtsweinsäure, Dioxybernsteinsäure), $C_4H_6O_6 = \begin{matrix} CH(OH).COOH \\ | \\ CH(OH).COOH \end{matrix}$, findet sich teils im freien Zustande, teils als saures Kalium- oder Calciumsalz in den Trauben, den unreifen Vogelbeeren und den meisten anderen sauren Früchten. Sie wird aus Weinstein, saurem Kaliumtartrat gewonnen und bildet grosse monokline Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Sie schmeckt angenehm sauer und wird zur Bereitung säuerlicher Getränke, der Brauselimonade und des Brausepulvers benutzt.

Kaliumantimonyltartrat oder Brechweinstein, $C_4H_4O_6K(SbO)$, erhält man durch Kochen einer Weinstein-

lösung mit Antimonoxyd. Es krystallisiert in rhombischen, in Wasser leicht löslichen Oktaëdern, hat einen metallisch ekelhaften Geschmack und findet als Brechmittel Anwendung.

Beziehungen zwischen den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern, Aldehyden und Säuren. Aus dem Vorhergehenden ergeben sich für die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und den besprochenen Derivaten derselben folgende Strukturformeln:

$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H \text{ oder } R\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}OH\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}OR\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}A\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}O\\H\\R\end{matrix}\right.$	$C\left\{\begin{matrix}O\\OH\\R\end{matrix}\right.$
Kohlenwasserstoff,	Alkohol,	Äther,	Ester	Aldehyd,	Säure.

in welchen Formeln R ein beliebiges Alkoholradikal, A ein beliebiges einwertiges Säureradikal bedeutet. Demnach sind

die Alkohole, R(OH), Hydroxyde der Alkoholradikale,

die Äther, R_2O, Oxyde der Alkoholradikale,

die Ester, RA, Salze der Alkoholradikale,

die Aldehyde, R.COH, Verbindungen von Karbonyl, Wasserstoff und einem Radikal,

die Säuren, R.COOH, Verbindungen von Karbonyl, Hydroxyl und einem Radikal.

§ 12. **Kolehydrate** (Kohlenhydrate).

Unter dem Namen Kolehydrate fasst man eine Gruppe organischer Verbindungen zusammen, in welchen sechs Atome Kohlenstoff oder ein Vielfaches hiervon mit Wasserstoff und Sauerstoff nach dem gleichen Verhältnisse verbunden sind, in welchem diese Elemente im Wasser enthalten sind; daher der Name Kohlehydrate. Sie sind sehr allgemein im Pflanzenreiche verbreitet, einige kommen aber auch im Tierorganismus vor. Sie sind entweder optisch inaktiv oder sie drehen die Ebene des polarisierten Lichtstrahls entweder nach rechts oder nach links. Sie zerfallen in drei Untergruppen:

Monosacharide oder Glykosen	Disacharide oder Zuckerarten.	Polysacharide
$C_6H_{12}O_6$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Traubenzucker	Rohrzucker	Stärke
Fruchtzucker	Milchzucker	Dextrin
Galaktose	Maltose	Gummi
Manose		Cellulose

I. Monosacharide oder Glykosen $C_6H_{12}O_6$.

Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6 = C_5H_6(OH)_5.COH$, auch Glukose, Dextrose, Stärkezucker, Krümmelzucker genannt, ist zugleich Aldehyd und mehrwertiger Alkohol (Aldehydalkohol). Er findet sich in dem Safte vieler Früchte: der Weintrauben, Feigen, Pflaumen, Kirschen, Birnen u. s. w., im Honig, ferner im tierischen Organismus im Blute, in der Leber etc.

Der Traubenzucker kann künstlich aus den meisten anderen Kolehydraten durch Erhitzen mit verdünnten Säuren dargestellt werden, wobei unter Wasseraufnahme ein Zerfallen der Körper unter Bildung von Traubenzucker stattfindet. Er krystallisiert selten in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen, krümeligen Massen, welche die Formel $C_6H_{12}O_6 + aq.$ haben. Er schmeckt weniger süss und ist weniger löslich in Wasser ($\frac{80}{100}$) wie Rohrzucker. Beim Erhitzen schmilzt er und geht bei stärkerem Erhitzen in Karamel (siehe Rohrzucker) über. Er ist direkt gährungsfähig, rechtsdrehend und reduciert Fehling'sche Lösung (Lösung von Kupfersulfat, Kalium- und Natriumtartrat in Wasser) schon in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen. Er wird fabrikmässig dargestellt, da er Verwendung findet zum Verbessern geringer Weine (Gallisieren), als Ersatz für Zucker in den Konditoreien u. s. w.

Fruchtzucker oder Fruktose, $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, findet sich neben dem Traubenzucker im Honig und in dem Safte der reifen Früchte. Er bildet einen dicken, sehr süssen Syrup, kann aber auch in dünnen Nadeln krystallisiert erhalten werden. Er verhält sich im übrigen dem Traubenzucker ähnlich, ist aber links drehend. Da er die Ketongruppe CO enthält, gehört er zu den Ketonalkoholen.

Galaktose entsteht neben Traubenzucker beim Erwärmen von Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure und ist als Aldehyd des sechswertigen Alkohols Dulcit aufzufassen.

Mannose ist der Aldehyd des sechswertigen Alkohols Mannit und wird aus demselben durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen.

II. Disacharide oder Zuckerarten der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Disacharide, auch die wahren Zuckerarten genannt, sind Anhydride oder Äther der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$,

aus denen sie durch Zusammentritt zweier Moleküle unter Austritt von 1 Mol. H_2O entstehen:

$$2\begin{array}{c} COH \\ | \\ C_5H_6(OH)_5 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} COH \\ | \\ C_5H_6(OH)_4\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \\ C_5H_6(OH)_4\diagup \\ | \\ COH \end{array}$$

Rohrzucker oder *Sacharose*, $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{14}(OH)_8O_3$. Der Rohrzucker findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, vor allem ist er im Safte des Zuckerrohrs, dann im Safte mancher Ahornarten, der Runkelrübe, der Mohrrübe u. s. w. enthalten. Man stellt ihn im grossen meistens aus dem Zuckerrohr und aus Runkelrüben dar; der erstere heisst *indischer Zucker* oder *Kolonialzucker*, der andere *Rübenzucker*.

Um aus den Runkelrüben den Zucker zu gewinnen, werden dieselben in Schnitzel geschnitten und ausgelaugt oder als Brei ausgepresst. Der Saft enthält ausser Zucker eiweissartige und schleimige Stoffe, zu deren Ausscheidung er mit Kalkmilch erhitzt wird. Die gebildete lösliche Zuckerverbindung (Zuckerkalk oder Caliumsacharat) wird durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid *saturiert* und nach Abscheidung des gebildeten Niederschlags (Calciumkarbonat) zur Entfärbung über Knochenkohle filtriert. Hierauf wird der Saft (Dünnsaft) unter vermindertem Luftdruck in Vakuumpfannen abgedampft, bis er eine angemessene Konzentration erreicht hat. Der Saft, der nunmehr *Dicksaft* heisst, wird zum zweiten Male über Knochenkohle filtriert und so das *Klärsel* erhalten, das in *Vakuumpfannen* weiter abgedampft wird, bis sich eine breiige krystallinische Masse gebildet hat, welche ausgeleert wird. Von der erkalteten Masse lässt man die Mutterlauge abtropfen und erhält daraus durch wiederholtes Eindampfen noch mehr Zucker, bis zuletzt ein dicker brauner Sirup, die *Melasse* bleibt, welche nicht krystallisierbar ist. Der so erhaltene Zucker heisst *Rohzucker* oder *Moskovade*.

Der Rohzucker wird durch den Prozess der *Raffinade* in konsumfähigen *Brotzucker* verarbeitet. Er wird zu diesem Zwecke nochmals in wenig Wasser gelöst, die Lösung über Knochenkohle filtriert und wieder im Vakuum eingedampft, wobei der Zucker bei gestörter Krystallisation als *Hutzucker* oder *Raffinade*, langsam krystallisiert als *Kandiszucker* gewonnen wird.

Der Rohzucker krystallisiert in monoklinen Prismen, schmeckt rein süss, ist in allen Verhältnissen in kochendem Wasser löslich, sehr löslich auch in kaltem ($^{200}/_{100}$), schwer löslich in verdünntem Alkohol und unlöslich in absolutem Alkohol. Bei 160^0 schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt hierauf

beim Erkalten zu einer amorphen, glasartigen Masse, dem Gerstenzucker, der allmählich wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig wird. Bei stärkerem Erhitzen geht der Zucker in Karamel, eine braune Masse, über, die nicht mehr süss schmeckt.

Der Rohrzucker ist nicht direkt gährungsfähig, durch längeres Kochen mit Wasser, durch verdünnte Säuren, sowie durch Einwirkung von Hefe verwandelt er sich aber unter Aufnahme von Wasser (Inversion oder Hydrolyse) in sogenannten Invertzucker, ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker, welche beide gährungsfähig sind:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fruchtzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Rohrzucker reduziert die Fehling'sche Lösung erst nach seiner Verwandlung in Invertzucker. Die ausgedehnte Anwendung des Rohrzuckers zum Versüssen unserer Speisen und Getränke ist allgemein bekannt. Karamel wird unter dem Namen gebrannter Zucker oder Zuckercouleur zum Färben von Likören, Essig, Spiritus u. s. w. gebraucht, meistens aber aus Traubenzucker hergestellt.

Milchzucker oder Laktose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ + aq., kommt ausschliesslich in der Milch der Säugetiere vor. Man gewinnt ihn in den Käsereien als Nebenprodukt, indem man die Molken, die nach der Abscheidung von Käsestoff und Fett aus der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation eindampft.

Der Milchzucker bildet weisse, harte, rhombische Krystalle, schmeckt nur wenig süss und ist in Wasser ($^{16}/_{100}$) löslich. Er ist der alkoholischen Gährung nicht direkt fähig, sondern erst, nachdem er durch Inversion in Traubenzucker und Galaktose umgewandelt wurde. Durch eine eigentümliche Gährung (Milchsäuregährung) geht er in Milchsäure über, worauf das Sauerwerden der Milch beruht.

Maltose oder **Malzzucker**, $C_{12}H_{22}O_{11}$ + aq. Werden die Körner der Getreidearten, am besten Gerste, mit Wasser getränkt und dann in Haufen sich selbst überlassen, so beginnt unter Wärmeentwicklung Bildung und Wachstum der Keime. Während dieses Keimens bilden sich im Innern des Korns 0,1 bis 0,2 Proz. einer Substanz, der Diastase, welche ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser lösliches, in Alkohol

unlösliches Pulver bildet und die Fähigkeit besitzt, unter gewissen Bedingungen Stärke in die gährungsfähige Zuckerart Maltose und in Dextrin zu spalten.

$$3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5$$

Stärke Maltose Dextrin.

Die Maltose bildet weisse, warzig gruppierte Nadeln, die sehr dem Traubenzucker ähneln.

III. Polysacharide $C_6H_{10}O_{6n}$.

Die Körper dieser Gruppe sind ebenfalls als Anhydride der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ zu betrachten.

Stärke oder **Stärkemehl**, $(C_6H_{10}O_6)_n$; n mindestens = 4. Die Stärke kommt als wesentliches Produkt der Assimilationsthätigkeit chlorophyllhaltiger Zellen reichlich in diesen vor, hauptsächlich in den Nahrungsreservoiren (Samen, Wurzeln und Knollen) der Pflanzen. Man gewinnt die Stärke fast nur aus Kartoffeln (14 bis 25 Proz.), Weizen (50 bis 70 Proz.) und Reis (70 bis 75 Proz.).

Um aus Kartoffeln Stärke darzustellen, werden dieselben auf Reibmaschinen zerrieben und der erhaltene Brei auf Siebvorrichtungen der verschiedensten Art mit Hilfe von Bürsten etc. und auffliessendem Wasser ausgewaschen. Der Faserstoff der Zellen bleibt zurück, während die Stärke durch die Maschen des Drahtnetzes geht und mit dem Wasser in grosse Bottiche fliesst, worin sich dieselbe bald in dichter fester Schicht zu Boden setzt. Man hebt das meiste Wasser von der abgesetzten Stärke ab und entfernt den Rest desselben teils in Centrifugen teils in Trockenstuben bis auf ungefähr 20 Proz.

Bei der Fabrikation der Stärke aus Weizen, in welchem sich ausser Stärkemehl namentlich Kleber, ein mit Wasser eine zähe Masse bildender stickstoffhaltiger Körper, findet, wird Weizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig angemacht und dieser auf feinen Sieben mit Wasser ausgewaschen. Der Kleber bleibt zurück und kann, mit Mehl angerührt, zu Suppennudeln und ähnlichen Nahrungsmitteln verarbeitet werden.

Die Stärke bildet mikroskopisch kleine weisse Körnchen von konzentrischer Schichtung (um einen Kern). Beim Erwärmen mit Wasser schwellen die Körner durch Aufnahme von Wasser so auf, dass die einzelnen Schichten derselben zerplatzen und es entsteht (bei etwa 70°) eine dicke, gallertartige Masse, der sogenannte K l e i s t e r. Beim Kochen stärkemehlhaltiger Nahrungsmittel, wie Reis, Gries, Bohnen etc. erleiden die Körner eine ganz ähnliche Veränderung, und erklärt sich dadurch das

starke Aufquellen dieser Nahrungsstoffe, wenn sie mit Wasser gekocht werden. Kocht man den Kleister längere Zeit mit einer grösseren Menge Wasser, so geht etwas von der Substanz der Stärke auch in Lösung über (lösliche Stärke).

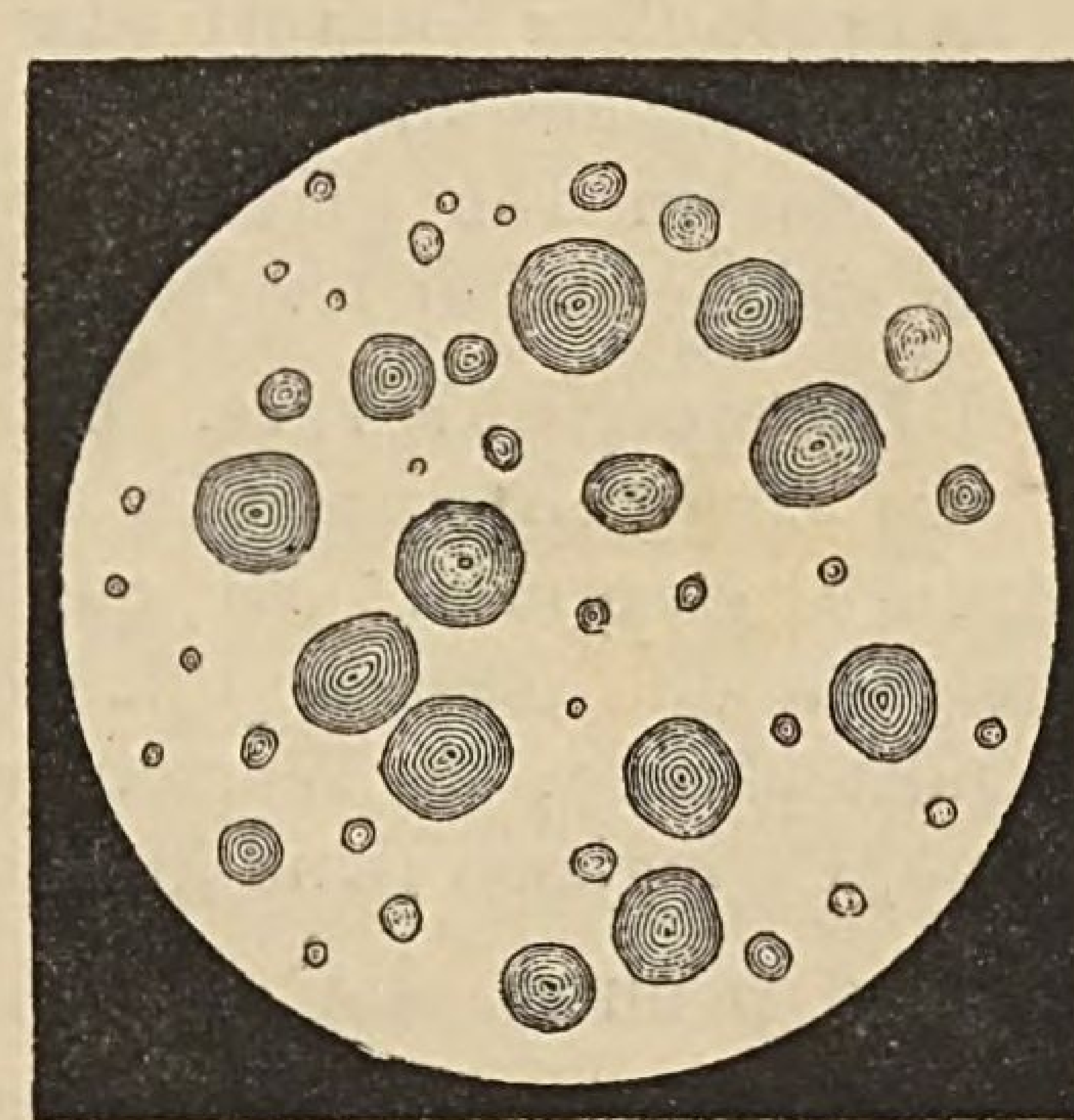
Erhitzt man Stärke bis auf 170 bis 200°, so verwandelt sie sich in Dextrin (siehe unten). Durch Einwirkung der Diastase zerfällt die Stärke in Dextrin und Maltose (s. d.) oder Dextrin und Traubenzucker. Verdünnte Schwefelsäure, sowie einige tierische Flüssigkeiten, Speichel und Magensaft, verwandeln sie in Dextrin und Traubenzucker. Jod färbt die Stärke, selbst die unveränderten Körnchen, leichter aber die aufgequollenen (Kleister) blau. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung, sie erscheint aber wieder beim Erkalten.

Die Kartoffelstärke (Fig. 51) hat die Form eiförmiger Kügelchen, glänzt in der Sonne, fühlt sich hart an und hat immer eine mehr pulverige als klumprige Beschaffenheit. Die Weizenstärke (Fig. 52) dagegen besteht aus glanzlosen, linsenförmigen grösseren und zahlreichen

Figur 51.



Figur 52.



kleineren Körnchen, denen keine von den dazwischen liegenden Grössen beigemischt sind. Die Körner hängen sich im feuchten Zustande gern aneinander, weshalb die im Handel vorkommende Weizenstärke immer zu lockeren Klumpen zusammengebacken ist. Zu Pulver zerrieben ist sie unter dem Namen Puder bekannt.

Das Stärkemehl bildet einen Bestandteil vieler Nahrungsmittel, ferner dient es als Stärkekleister zum Leimen des Papiers, Steifen der Wäsche, Verdicken der Beizen und beim Appretieren der Stoffe.

Dextrin oder **Stärkegummi**, $(C_6H_{10}O_5)_n$. Das Stärkemehl geht beim Erhitzen auf 170 bis 200° in Dextrin über. Feuchtet man die Stärke mit Wasser, welches mit etwa 2 Proz. Salpetersäure versetzt ist, an, so findet diese Umwandlung schon bei 110° statt. Man pflegt dieses Verhalten zur Darstellung des Dextrins im grossen zu benutzen. Auch durch Einwirkung von Diastase auf Stärke wird Dextrin erzeugt.

Das Dextrin bildet eine farblose oder gelbliche, gummiartige amorphe Masse, die sich in Wasser zu einem Schleim löst, in Alkohol aber unlöslich ist. Da es die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt und billiger zu stehen kommt, so wird es häufig anstatt dieser angewendet.

Gummiarten. Aus zahlreichen Pflanzen scheiden sich die Gummiarten, Gemenge mehrerer Polysacharide, aus, die amorph sind und sich in Wasser entweder lösen (eigentliche Gummiarten) oder damit stark aufquellen (Pflanzenschleime); in Alkohol sind sie unlöslich.

Arabisches Gummi oder Arabin fliesst aus mehreren Akaziaarten freiwillig aus und bildet je nach der Reinheit weisse oder gelbe bis braune Massen von glasähnlichem Glanze und muschligem Bruche, welche sich leicht und vollständig in Wasser lösen.

Pflanzenschleime. Bassorin ist ein wesentlicher Bestandteil des Tragantgummis und Bassoragummis, Kirsch- und Pflaumengummis. Es quillt mit Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf. Reich an Pflanzenschleimen sind ferner der Leinsamen, die Quittenkerne, die Wurzeln von Eibisch, die Knollen mehrerer Orchideen, Carragheen (eine gelblich-weisse Meeresalge) u. s. w.

Man benutzt die Gummiarten und die an Pflanzenschleim reichen Pflanzen und Pflanzenteile in der Technik als Kleb-, Steifungs- und Verdickungsmittel und in der Medizin zur Bereitung schleimiger, einhüllend wirkender Dekokte.

Cellulose oder **Pflanzenzellstoff**, $(C_6H_{10}O_5)_n$, bildet die Wand der Pflanzenzellen. Diese Membran ist aber meist und besonders im festen Holz mit anderen der Cellulose ähnlichen Substanzen (inkrustierende Materien) und Mineralsalzen teils überzogen, teils durchdrungen, ja bisweilen sind die Zellen ganz und gar mit letzteren erfüllt. Im Tierreich kommt die Cellulose nur ausnahmsweise vor. Gereinigte Baumwolle und feines

Filtrierpapier (besonders das sogenannte schwedische) sind fast reine Cellulose.

Die Cellulose ist weiss, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich und nur in ammoniakalischer Kupferoxydlösung löslich. In Schwefelsäure quillt die Cellulose anfangs auf, löst sich aber dann vollständig und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein weisser, stärkeähnlicher Körper, Amyloïd, aus. Durch ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure geht die Cellulose ohne Formveränderung in Salpetersäureester, sogen. Nitrocellulosen, über. Die Eigenschaften derselben sind je nach der Darstellung verschieden, alle sind jedoch explosibel.

Pergamentpapier. Taucht man ungeleimtes Papier einige Sekunden in ein kaltes Gemisch von 2 Tln. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser, so wird die Cellulose oberflächlich in Amyloïd verwandelt und das Papier erscheint nach dem sofortigen Auswaschen erst mit reinem, dann mit ammoniakhaltigem Wasser und Trocknen pergamentähnlich, wasserdicht und sehr zähe, so dass es sich zur luftdichten Verschliessung von Gefässen statt tierischer Blase, zu Buchbinder- und Galanteriearbeiten*), zu Plänen und Zeichnungen, namentlich zu Bauzeichnungen, die nicht selten der Nässe ausgesetzt sind, u. s. w. verwenden lässt.

Schiessbaumwolle (Pyroxylin), das Trinitrat, $C_6H_7O_2(NO_3)_3$, wird als Ersatz des Schiesspulvers verwendet und bildet auch den wesentlichen Bestandteil der sogen. rauchschwachen Pulver, deren Bereitungsweisen in den meisten Fällen ein Geheimnis ist.

Kollodiumwolle, das Dinitrat, $C_6H_8O_3(NO_3)_2$, bildet, in einem Gemisch von Alkohol und Äther (3 Vol. Äther und 1 Vol. Alkohol) gelöst, eine kleberige opalisierende Flüssigkeit, welche man Kollodium nennt. Wird diese Lösung auf eine Fläche gebracht, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, durchscheinende, und für Wasser undurchdringliche Haut. Man bedient sich des Kollodiums in der Medizin bei Verwundungen und in der Photographie, um mittels desselben die lichtempfindlichen Substanzen auf die Oberfläche des Glases zu fixieren.

Celluloid ist ein Gemenge von Kollodiumwolle und Kampfer, welches beim Erhitzen plastisch wird, sich leicht färben lässt und als Ersatz für Elfenbein, Bernstein, Schildpatt, Hartgummi u. s. w. dient. Es ist leicht entzündlich und brennt unaufhaltbar.

*) Pergamentpapier löst sich beim Aufleimen auf Holz, Pappe etc. leicht wieder los. Um dies zu vermeiden, wird die zu leimende Seite mittels Alkohol erweicht und dann noch feucht auf das mit Leim überstrichene Material aufgelegt.

Anhang zur Gruppe der Kohlehydrate.

Glykoside nennt man eine Gruppe im Pflanzenreiche sehr verbreiteter ätherartiger Verbindungen der Glykosen, namentlich des Traubenzuckers, mit organischen Substanzen der mannigfaltigsten Art, wie Säuren, Aldehyden, Phenolen u. s. w. Sie haben die gemeinsame Eigenschaft, dass sie beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Basen oder bei der Einwirkung von Fermenten sich in Traubenzucker und in einen oder mehrere andere Körper spalten.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3aq.$, findet sich in den bitteren Mandeln, in Kirschen- und Aprikosenkernen und in den Blättern des Kirschlorbeers; es bildet farblose, in Wasser leichtlösliche Prismen und zerfällt in Berührung mit Wasser und Emulsin, einem in den bitteren wie in den süssen Mandeln enthaltenen Fermente in Blausäure, Bittermandelöl und Traubenzucker.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, findet sich in den Rinden der Weiden und Pappeln; es ist spaltbar in Saligenin (Salicylalkohol) $C_7H_8O_2$ und Traubenzucker.

Populin (Benzoylsalicin), $C_{20}H_{22}O_8 + 2aq.$, neben Salicin in der Rinde der Zitterpappel enthalten, liefert Saliretin und Benzoesäure.

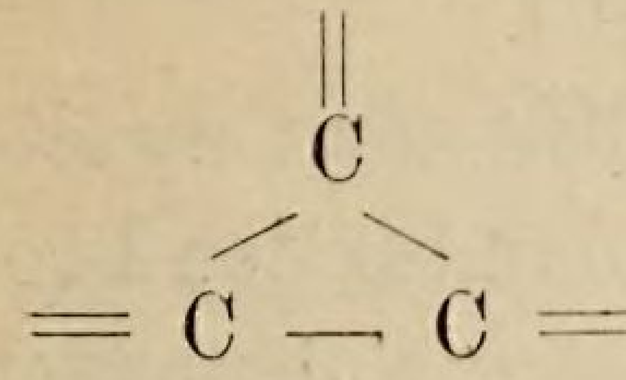
Äskulin, $C_{15}H_{16}O_9 + 2aq.$, findet sich in der Rinde der Rosskastanie und liefert Äskuletin (Dioxykumarin), $C_9H_6O_4$.

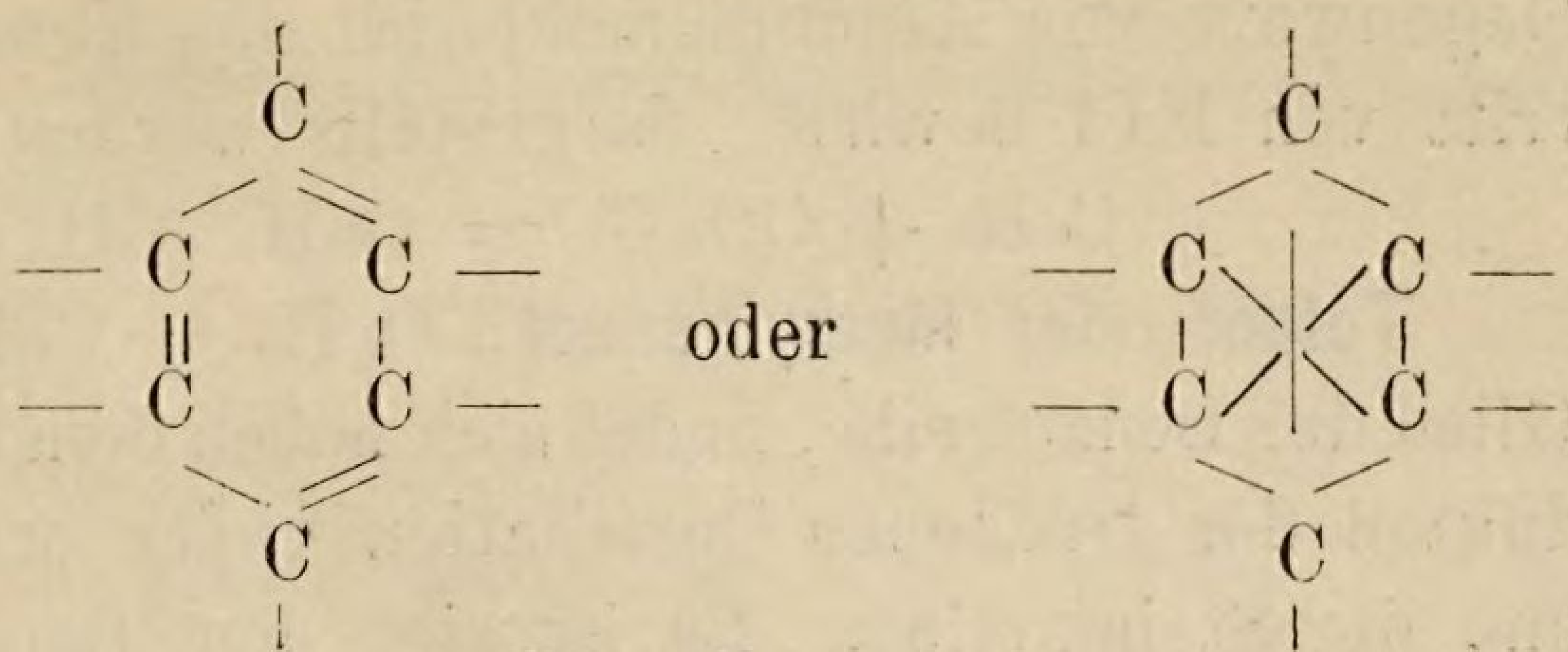
Verbindungen mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome.

(Zyklische Verbindungen.)

Die zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen enthalten wenigstens einen Teil der Kohlenstoffatome in ringförmiger Anordnung, während der übrige Teil eine kettenförmige Anordnung haben kann.

Der einfachste Fall einer zyklischen Verbindung ist der, dass drei Kohlenstoffatome einen Ring bilden und zwischen den Kohlenstoffatomen einfache Bindung ist. Die meisten zyklischen Verbindungen enthalten jedoch einen 6-gliedrigen Ring von Kohlenstoffatomen mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung und lassen sich von einem Kohlenwasserstoff, dem Benzol, C_6H_6, ableiten wie die Fettkörper vom Methan.





Trimethylenkern Benzolkern.

Letztere Verbindungen fasst man unter dem Namen „aromatische Verbindungen" zusammen, weil viele derselben, namentlich auch diejenigen, welche man zuerst kennen lernte, einen starken, meist nicht unangenehmen Geruch besitzen.

Der Zweck des Buches gestattet von den zahlreichen Verbindungen dieser Gruppe nur die wichtigsten anzuführen.

§ 13. **Aromatische Kohlenwasserstoffe.**

Die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe enthalten mindestens 6 Atome Kohlenstoff mit einfacher und doppelter Bindung, d. h. einen Benzolkern. Dadurch, dass zwei oder mehrere solcher Benzolkerne sich direkt oder indirekt mit einander verbinden, und dass in dem Benzol und in den kombinierten Benzolkernen eines oder mehrere Atome Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt werden können, entstehen zahlreiche Reihen homologer, aromatischer Kohlenwasserstoffe, von denen die folgenden die wichtigsten sind: Benzolreihe C_nH_{2n-6}, Naphtalinreihe C_nH_{2n-12} und Anthracenreihe C_nH_{2n-18}.

Benzol (Phenylwasserstoff), C_6H_6, das erste Glied der Reihe C_nH_{2n-6}, entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und der Steinkohlen; es findet sich deshalb im Steinkohlenteer und in einigen Sorten von Petroleum. Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom V.-G. 0,9, welche eigentümlich ätherisch riecht, bei 80° siedet, in der Kälte leicht zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt und bei 6° wieder schmilzt. Es ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk, Guttapercha und verschiedene andere Substanzen.

Die höheren Glieder der Benzolreihe, die im Teer nicht vorhanden oder aus diesem nur schwierig in reinem Zustande zu gewinnen sind, können aus Benzol und Alkylchloriden in

Gegenwart von Aluminiumchlorid, das Kondensation unter Austritt von HCl bewirkt, dargestellt werden; z. B.:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 . CH_3 + HCl.$$

Toluol oder **Methylbenzol**, $C_7H_8 = C_6H_5 . CH_3$, das zweite Glied der Benzolreihe, findet sich neben dem Benzol unter den Produkten der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und der Steinkohlen. Es ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111° siedet und bei —20° noch nicht erstarrt.

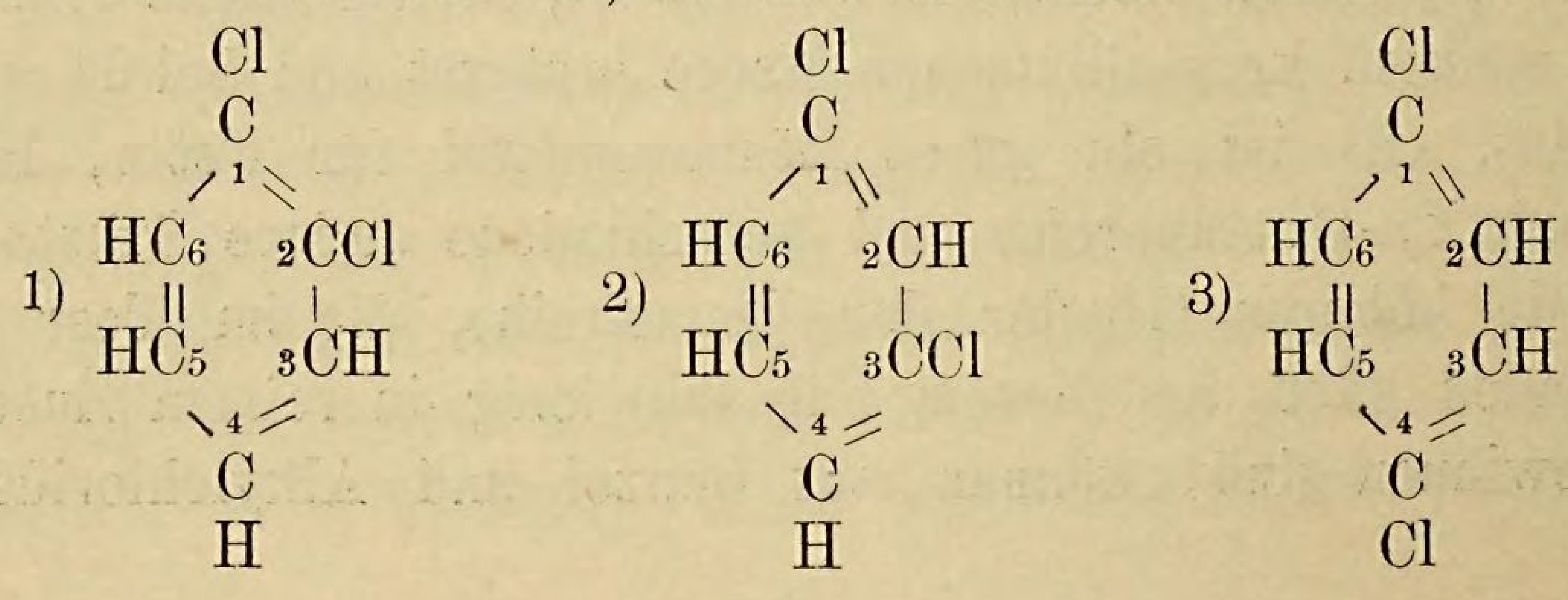
Xylol oder **Dimethylbenzol**, $C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$, das dritte Glied der Benzolreihe, existiert in drei verschiedenen isomeren Modifikationen, welche sich durch ihre Siedepunkte und ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln unterscheiden.

Naphtalin, $C_{10}H_8$, findet sich in reichlicher Menge im Steinkohlenteer. Es bildet grosse weisse Krystallblätter von eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack, schmilzt bei 79° und siedet bei 218°, sublimiert aber schon bei viel niedrigerer Temperatur.

Anthracen, $C_{14}H_{10} = C_6H_4<^{CH}_{CH}>C_6H_4$, ist ebenfalls ein Bestandteil des Steinkohlenteers und bildet weisse seidenglänzende Krystallschuppen, schmilzt bei 213° und siedet bei 351°.

Isomerieen. Wird in dem Benzol nur 1 Atom Wasserstoff ersetzt, so ist es gleichgiltig, welches getroffen wird, da alle sechs Wasserstoffatome auf vollständig gleiche Weise gebunden sind. Es gibt also nur ein Chlorbenzol, C_6H_5Cl, nur ein Oxybenzol, $C_6H_5 . OH$, nur ein Amidobenzol, $C_6H_5 . NH_2$ u. s. w.

Anders ist schon das Verhältnis, wenn zwei Atome Wasserstoff des Benzols durch zwei gleiche einwertige Elemente oder Atomgruppen ersetzt sind, da in Beziehung auf eines dieser Wasserstoffatome die fünf übrigen in drei verschiedenen Stellungen sich befinden, also einige unter diesen zu jenem ersten relativ gestellt sind. Treten z. B. 2 At. Chlor in das Benzol für 2 At. Wasserstoff ein, so sind drei Fälle zu unterscheiden:



also wenn wir das oberste Kohlenstoffatom mit 1 bezeichnen und nach rechts zählen:

$$1)\ C_6H_4\begin{cases}1\ Cl\\2\ Cl\end{cases},\quad 2)\ C_6H_4\begin{cases}1\ Cl\\3\ Cl\end{cases},\quad 3)\ C_6H_4\begin{cases}1\ Cl\\4\ Cl\end{cases}$$

ein vierter Körper ist nicht möglich, denn 1,5 ist gleich 1,3, weil die beiden Atome Chlor durch ein Atom Wasserstoff geschieden sind, und 1,6 ist gleich 1,2. Es sind folglich die beiden eingetretenen Elemente oder Atomgruppen entweder:

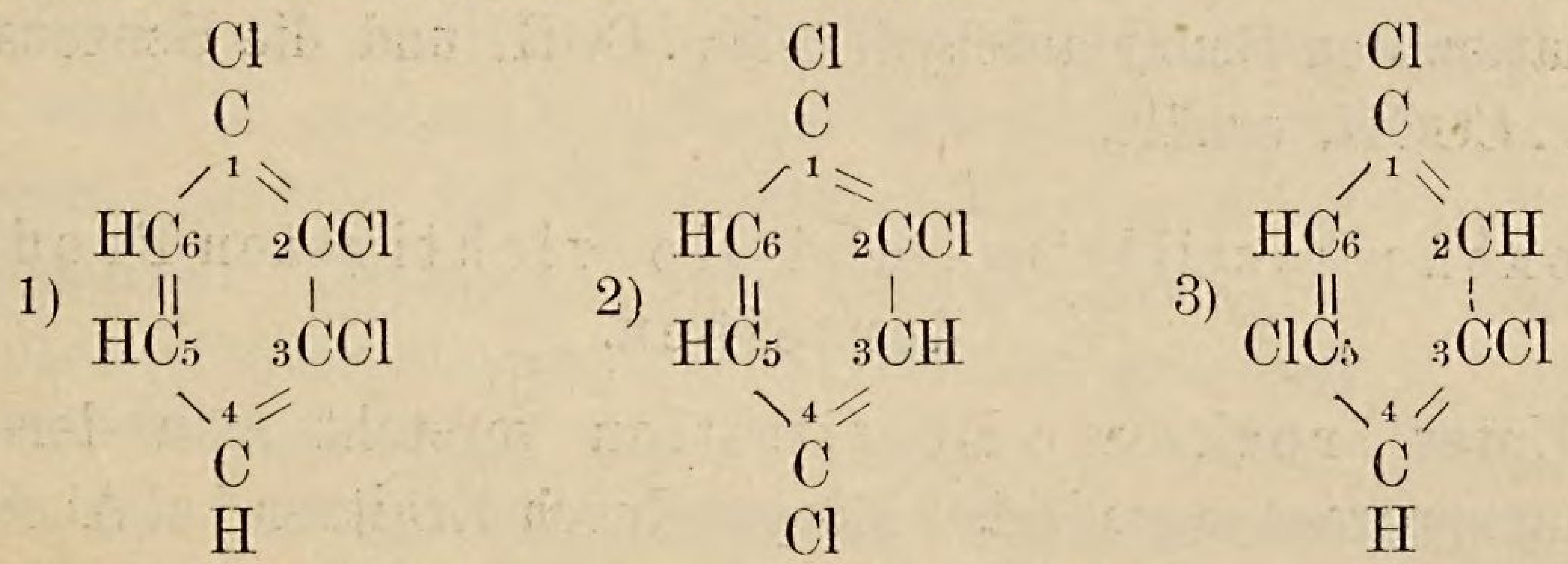
1) nebeneinander gelagert (1,2 1,6) in den sogenannten Ortho-, **o**- oder **1,2** Verbindungen,

2) durch ein Atom Wasserstoff getrennt (1,3 1,5) in den Meta-, **m**- oder **1,3** Verbindungen,

3) durch zwei Atome Wasserstoff getrennt, einander gegenübergestellt (1,4) in den Para-, **p**- oder **1,4** Verbindungen.

Folglich sind theoretisch drei Dichlorbenzole, drei Dioxybenzole, drei Diamidobenzole u. s. w. möglich. Thatsächlich hat man in vielen Fällen drei auf die angegebene Weise isomere Verbindungen, nie aber mehr als drei wahrgenommen.

Werden drei Atome Wasserstoff des Benzols durch drei gleiche einwertige Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so können auch wieder drei Isomeren existieren:



$$\text{also: } 1)\ C_6H_3\begin{cases}1\ Cl\\2\ Cl,\\3\ Cl\end{cases}\quad 2)\ C_6H_3\begin{cases}1\ Cl\\2\ Cl,\\4\ Cl\end{cases}\quad 3)\ C_6H_3\begin{cases}1\ Cl\\3\ Cl\\5\ Cl\end{cases}$$

(1 : 2 : 5) ist = (1 : 2 : 4) und (1 : 2 : 6) ist = (1 : 2 : 3).

Man unterscheidet diese Stellungen als benachbart (vicinal), asymmetrisch und symmetrisch und bezeichnet die betreffenden Verbindungen als **v-**, **a-** und **s**-Verbindungen.

Bei den höheren Gliedern der homologen Reihen aromatischer Kohlenwasserstoffe unterscheidet man Substitutionen:

1) in dem vom Benzol übriggebliebenen Rest, in der Hauptkette (Kern), ganz wie im Benzol selbst, wodurch

Substitutionsderivate entstehen, welche sich denen des Benzols ganz analog verhalten und mit ihnen wirklich homolog sind:

2) in den substituierenden Alkoholradikalen, in den Seitenketten infolge wovon Verbindungen erzeugt werden, welche genau das Verhalten der Verbindungen des Methyls und der anderen Alkoholradikale zeigen.

Vom Methylbenzol oder Toluol, dem zweiten Glied der Benzolreihe, leiten sich z. B. folgende zwei isomere Reihen ab:

Toluol: $C_6H_5 . CH_3$

Monochlortoluol	$C_6H_4Cl . CH_3$	Benzylchlorid	$C_6H_5 . CH_2Cl$
Kresol . . .	$C_6H_4(OH) . CH_3$	Benzylalkohol	$C_6H_5 . CH_2(OH)$
Nitrotoluol . .	$C_6H_4(NO_2) . CH_3$	—	—
Amidotoluol .	$C_6H_4(NH_2) . CH_3$	Benzylamin	$C_6H_5 . CH_2(NH_2)$

Das Monochlortoluol hat alle charakteristischen Eigenschaften des Monochlorbenzols, das Benzylchlorid dagegen alle Eigenschaften eines Chlorides aus der Gruppe der Fettkörper. Ferner liefert das durch Substitution eines Hydroxyls für Wasserstoff im Benzolkern entstandene Kresol kein Aldehyd und keine Säure, während man aus dem durch Substituieren für Wasserstoff im Methyl entstandenen Benzylalkohol durch Oxydation den Benzylaldehyd, $C_6H_5 . COH$, und die Benzoesäure, $C_6H_5 . COOH$, erhält.

Trockene Destillation und die wichtigsten Produkte derselben.

Unter trockener Destillation versteht man den Zersetzungsprozess organischer Körper durch Erhitzen bei Abschluss der Luft (Verkohlung) in Apparaten, welche die Aufnahme der flüchtigen Zersetzungsprodukte gestatten (s. S. 87).

Verschiedene Körper geben bei der trockenen Destillation sehr verschiedene Zersetzungsprodukte; aber auch derselbe Körper bildet je nachdem er langsam oder rasch erhitzt wird und je nach der Stärke des Erhitzens verschiedene Produkte. Bei der trockenen Destillation von Steinkohle und Braunkohle, des Torfes und Holzes entstehen als Destillationsprodukte:

1. Gasförmige Verbindungen: Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sumpfgas, Äthylen, Acetylen, Dämpfe von Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphtalin) etc. (s. Leuchtgas S. 94).

2. Eine wässerige Flüssigkeit. Dieselbe enthält bei Substanzen, welche wenig Stickstoff enthalten, wie Holz, Holzgeist und Essigsäure (Holzessig) und ist daher sauer; bei stickstoffreicheren Körpern, wie Steinkohlen, enthält sie keine freie Säure, sondern diese ist durch Ammoniak oder andere Basen gesättigt, die Flüssigkeit (Ammoniakwasser) reagiert dann durch den Gehalt an Ammoniumkarbonat u. s. w. alkalisch.

3. Teer, eine braune, dickflüssige Flüssigkeit, bestehend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen etc.), Paraffinkohlenwasserstoffen, Phenolen, Säuren und aus basischen Verbindungen (Anilin, Toluidin, Pyridin etc.).

4. Der kohlenstoffreiche Rückstand: Die Holzkohle aus Holz und der Koks aus Steinkohle.

Durch fraktionierte Destillation des Teers erhält man leichtes Teeröl, welches auf Benzol und benzolähnliche Produkte,

schweres Teeröl, welches hauptsächlich auf Phenol und einen Rückstand von asphaltbildenden Bestandteilen, welcher zu künstlichem Asphalt, zu Briquettes etc. verarbeitet wird.

Zur Gewinnung des Benzols und seiner Homologen dient der zwischen 80—150° siedende Teil des Teers. Die Destillation wird in grossen kupfernen Kolonnenapparaten, ähnlich denjenigen, welche für die Rektifikation des Alkohols dienen, vorgenommen. Das bei etwa 80° siedende Benzol wird schliesslich durch Gefrierenlassen und Auspressen gereinigt.

Für die Gewinnung des Phenols und seiner Homologen benutzt man die bei 150—200° siedende Fraktion des Teers, aus welcher die Phenole durch Schütteln mit wässerigen Alkalien ausgezogen werden. Durch Salzsäure zersetzt man sodann die Alkalilösung der Phenole und trennt diese durch fraktionierte Destillation.

Die Ausscheidung des im Teer enthaltenen Anilins und analoger Basen ist mit Schwierigkeiten verknüpft, so dass man es vorzieht, das Anilin indirekt aus dem Nitrobenzol darzustellen.

§ 14. Halogen- und Nitroderivate.

Chlorbenzol, C_6H_5Cl, erhält man durch Einleiten von Chlor in mit etwas Jod vermischtes Benzol als eine stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Benzylchlorid, $C_6H_5 . CH_2Cl$, erhält man durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol als eine stechend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Nitrokörper sind organische Verbindungen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe NO_2 ersetzt sind. Die Nitroverbindungen der aromatischen Körper sind leicht durch Behandlung derselben mit konzentrierter Salpetersäure darzustellen.

$$\underset{\text{Benzol,}}{C_6H_6} + NO_2(OH) = \underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6H_5(NO_2)} + H_2O$$

Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$, ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit von dem V.-G. 1,2, welche unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder Mirbanöl in den Parfümerieen statt des Bittermandelöls angewendet wird. Giftig.

§ 15. Phenole.

Die Phenole sind eine der Gruppe der aromatischen Körper eigentümliche Klasse von Verbindungen. Sie sind wie die Alkohole der Fettreihe Hydroxylderivate der (aromatischen) Kohlenwasserstoffe, unterscheiden sich aber von jenen wesentlich dadurch, dass sie bei der Oxydation weder ein Aldehyd noch eine Säure bilden. Es erklärt sich dies dadurch, dass in diesen Verbindungen, wie bei den tertiären Alkoholen der Fettreihe, das Hydroxyl mit einem Kohlenstoffatom vereinigt ist, dessen sämtliche anderen Affinitäten durch Kohlenstoff gesättigt sind, weshalb eine Substitution von 2 At. Wasserstoff in der Nachbarschaft der Gruppe OH durch 1 At. Sauerstoff nicht möglich ist.

Phenol oder **Karbolsäure**, $C_6H_5(OH)$, wird durch fraktionierte Destillation des Steinkohlenteers gewonnen und bildet einen weissen, in langen Nadeln krystallisierenden Körper, welcher bei 42° schmilzt und bei 181° siedet. V.-G. 1,08. Es ist giftig, hat einen durchdringend unangenehmen, kreosotähnlichen Geruch, einen brennenden, ätzenden Geschmack und bringt auf der Haut Blasen hervor. Es löst sich nur wenig ($^7/_{100}$) in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol. Wenige Prozent Wasser verflüssigen das krystallisierte Phenol. Es färbt sich an der Luft rötlich und zieht Wasser an. Das Phenol besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, die Fäulnis organischer Stoffe zu verhindern und wird deshalb als Desinfektionsmittel, sowie als

Antiseptikum bei chirurgischen Operationen (Listers Verband) verwendet.

Unreines mit Guajakol, Kresol (s. unten) und Kohlenwasserstoffen gemengtes Phenol wird häufig unter dem Namen Kreosot oder Steinkohlenkreosot anstatt des eigentlichen aus dem Buchenholzteer gewonnenen Kreosots in den Handel gebracht, welches ebenso wie das Phenol die Eigenschaft besitzt, die Fäulnis organischer Körper zu verhindern.

Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol, Oxalsäure u. Schwefelsäure bildet sich Korallin, ein scharlachroter Farbstoff und Aurin (gelbes Korallin).

Trinitrophenol oder **Pikrinsäure,** $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, erhält man ausser durch Nitrierung von Phenol auch durch Oxydation bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, Salicin und viele andere der aromatischen Gruppe angehörige oder damit verwandte Körper. Es bildet gelbe, glänzende Krystalle, welche sich in Wasser schwer zu einer intensiv gelben Flüssigkeit lösen, ausserordentlich bitter schmecken und Lackmus röten. Es ist giftig. Rasch erhitzt, explodiert es heftig. Es färbt tierische Faserstoffe, wie Seide und Wolle gelb und findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Mit den Basen liefert es krystallisierbare, salzähnliche Verbindungen, welche beim Erhitzen zum Teil sehr heftig verpuffen, einige auch schon durch Stoss oder Schlag. Die Kaliumverbindung $C_6H_2(NO_2)_3 . OK$ findet daher unter dem Namen Pikratpulver als Sprengstoff Anwendung, ferner dient das Ammoniumpikrat zur Herstellung farbiger Feuer.

Kresol (Oxytoluol), $C_7H_8O = C_6H_4(OH) . CH_3$, existiert in drei isomeren Modifikationen, welche sich neben Phenol im schweren Steinkohlenteeröl, auch im Fichten- und Buchenholzteer, vorfinden und diesem in ihrem Verhalten sehr ähnlich sind.

§ 16. Aromatische Alkohole.

Die aromatischen Alkohole sind wie die Phenole Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe, das Hydroxyl steht aber nicht im Kern, sondern in der Seitenkette. Sie sind den Fettalkoholen sowohl nach ihrer Bildungsweise als auch in ihrem Verhalten ganz analog und unterscheiden sich von den Phenolen dadurch, dass sie durch Oxydationsmittel in Säuren umgewandelt werden. Durch Substitution von fetten oder aromatischen Alkoholradikalen im Hydroxyl bilden sie einfache und gemischte Äther und durch Substitution von Säureradikalen an derselben

Stelle Ester. Die Zahl der bis jetzt bekannten aromatischen Alkohole ist gering.

Benzylalkohol, $C_7H_8O = C_6H_5 . CH_2OH$, findet sich als Benzoesäure- und Zimmtsäureäther in dem Peru- und Tolubalsam. Er ist eine ölige, farblose, bei 207° siedende, in Wasser schwerlösliche Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch.

Zimmtalkohol, $C_9H_{10}O = C_6H_5 . CH : CH . CH_2OH$, wird durch Zersetzung des im Storax enthaltenen Zimmtsäureäthers (Styracin) als ein farbloses Öl erhalten, das nach einiger Zeit zu weissen Nadeln von Hyacinthen ähnlichem Geruche erstarrt.

§ 17. Aromatische Aldehyde.

Die aromatischen Aldehyde, welche denen der fetten Reihe ganz analog sind, entstehen wie diese durch Oxydation der Alkohole, indem die Alkoholgruppe CH_2OH in die Aldehydgruppe COH übergeht.

Benzaldehyd (Bittermandelöl), $C_7H_6O = C_6H_4 . COH$, entsteht aus dem Benzylalkohol durch Oxydation. Am besten erhält man den Benzaldehyd durch Destillation der vom fetten Öle befreiten bitteren Mandeln mit Wasser, wobei er durch Zersetzung des Amygdalins entsteht (siehe S. 294). Das mit den Wasserdämpfen übergehende Bittermandelöl ist stets blausäurehaltig und deshalb giftig. Das durch Schütteln mit einer Lösung von Eisenchlorid und Calciumhydroxyd von Blausäure befreite Bittermandelöl ist eine nicht giftige, farblose, in Wasser nur wenig, in Alkohol und Äther leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 180° siedet. Es riecht angenehm aromatisch und geht, der Luft ausgesetzt, in Benzoesäure über.

Zimmtaldehyd, $C_9H_8O = C_6H_5 . CH : COH$, bildet den Hauptbestandteil des Zimmt- und Cassiaöles und wird durch Oxydation seines Alkohols oder durch Erhitzen von Bittermandelöl, Aldehyd und Salzsäure erhalten. Es ist ein farbloses Öl von starkem Zimmtgeruche, das bei 246° siedet.

§ 18. Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren sind Karboxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, d. h. es sind Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die COOH-gruppe

ersetzt sind. Da die Substitution der Karboxylgruppe sowohl im Kern, als auch in der Seitenkette stattfinden kann, so ist die Zahl der aromatischen Säuren eine sehr grosse.

Benzoesäure, $C_7H_6O_2$ oder $C_6H_5 . COOH$, findet sich fertig gebildet im Benzoeharz und einigen anderen Harzen. Sie entsteht bei der Oxydation von Benzylalkohol, Bittermandelöl und aller der vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, welche nur ein Alkoholradikal enthalten. Sie ist eine feste, weisse, in Blättern oder Nadeln krystallisierende Substanz von schwachem vanilleartigem Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250°.

Ein amidartiger Abkömmling der Benzoesäure ist die

Hippursäure, Benzoylglykokoll, $C_9H_9NO_3 = CH_2 . NH (COC_6H_5) . COOH$. Sie ist Glykokoll (Amidoessigsäure), in welchem 1 At. Wasserstoff durch das einwertige Radikal Benzoyl C_7H_5O ersetzt ist und ist ein nie fehlender Bestandteil des Harns der Pflanzenfresser, aus dem sie durch Kochen mit Salzsäure erhalten werden kann.

Salizylsäure oder **o-Oxybenzoesäure,** $C_7H_6O_3 = C_6H_4(OH) . COOH$, ist neben ihrem Aldehyd in den Blüten von Spiraea ulmaria enthalten und entsteht durch Oxydation des Salicins (s. S. 294). Auf synthetischem Wege erhält man die Salicylsäure, indem man Natrium in Phenol einträgt und Kohlensäureanhydrid einleitet.

$$C_6H_5 . ONa + CO_2 = C_6H_4(OH) . COONa.$$

Die Salicylsäure krystallisiert in grossen vierseitigen Säulen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 159°, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, zerfällt aber schon beim raschen Erhitzen auf 220° in Kohlensäureanhydrid und Phenol. Sie wirkt wie die Karbolsäure bereits in geringer Menge fäulniswidrig, hat aber den Vorzug, dass sie geruchlos und in verdünnter Lösung geschmacklos ist. Sie wird daher vielfach zum Konservieren von Speisen und Getränken und in der Medizin angewendet.

Gallussäure (Trioxybenzoesäure), $C_7H_6O_5 = C_6H_2(OH)_3 . COOH$ ist fertig gebildet in den Galläpfeln, im Sumach und in anderen Pflanzen enthalten. Sie wird durch Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren dargestellt, wobei dasselbe unter Wasseraufnahme in Gallussäure übergeht:

$$\underset{\text{Tannin,}}{C_{14}H_{10}O_9} + H_2O = 2\,\underset{\text{Gallussäure.}}{C_6H_2(OH)_3 . COOH}$$

Die Gallussäure bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die nur wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Gold- und Silbersalze werden von Gallussäure reduziert, weshalb sie in der Photographie Anwendung findet.

Tannin, Gerbsäure (Digallussäure), $C_{14}H_{10}O_9 + 2aq.$, findet sich in der Eichenrinde, besonders reichlich aber in den Galläpfeln und im Sumach, woraus sie durch Extraction mit wasserhaltigem Äther gewonnen wird. Das Wasser löst das Tannin, der Äther andere Substanzen; beide Lösungen trennen sich beim ruhigen Stehen, und die untere wässerige liefert das Tannin beim Verdampfen im Wasserbade als eine schwach gelblich gefärbte, zu einem feinen Pulver zerreibliche Masse, von stark zusammenziehendem, aber nicht bitterem Geschmack.

Das Tannin ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther fast nicht löslich. Mit Ferrisalzen gibt es einen schwarzblauen Niederschlag von Ferritannat, fällt ferner beinahe alle Alkaloide, Eiweisskörper und Leim. Auf der Fähigkeit, Eiweissstoffe zu fällen, beruht das Gerben. Legt man ein Stückchen Haut oder Blase in eine Tanninlösung, so wird alles Tannin von derselben aufgenommen und diese wird dadurch biegsam und haltbar, sie wird zu Leder. Das Tannin dient als Arzneimittel; in Form gerbstoffhaltiger Rohstoffe benutzt man es ferner zum Gerben der Häute, zum Grau- und Schwarzfärben der Zeuge und zur Bereitung der Tinte.

Zimmtsäure, $C_9H_8O_2 = C_6H_5 . CH : CH(COOH)$, findet sich im Storax, Peru- und Tolubalsam und in einigen Harzen (Benzoeharz) und kann künstlich durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt werden. Sie krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei 133° und zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in Styrol, $C_8H_8 = C_6H_6 . CH : CH_3$, und Kohlensäureanhydrid. Sie dient zur Gewinnung des künstlichen Indigos.

Phtalsäure, $C_8H_6O_4 = C_6H_4(COOH)_2$, wird durch Oxydation des Naphtalins dargestellt. Sie bildet glänzende Blättchen, schmilzt bei 213° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in ihr Anhydrid und Wasser. Durch Erhitzen des ersteren mit Phenolen stellt man die für Seide (und Wolle) sehr geschätzten Phtaleinfarbstoffe dar: Eosin (rosenrot), Fluoreszein (dunkelrot), Gallein (dunkelrot), Rhodamine (violettrot, prachtvoll fluoreszierend).

§ 19. Amidoderivate, Azo- und Diazoverbindungen.

Die Amidoderivate der aromatischen Körper werden durch Einwirkung reduzierender Substanzen auf die Nitrokörper dargestellt. Als Reduktionsmittel wendet man gewöhnlich Gemenge von Zink und Salzsäure oder von Eisen und Essigsäure etc. an, welche naszierenden Wasserstoft entwickeln.

Anilin, Amidobenzol, $C_6H_5 . NH_1$, findet sich im Steinkohlenteer. Man erhält es durch Behandlung von Nitrobenzol mit Eisenfeile und Essigsäure, d. h. mit Wasserstoff im Entstehungszustande:

$$\underset{\text{Nitrobenzol,}}{C_6H_5(NO_2)} + 6\,H = 2\,H_2O + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5(NH_2)}$$

Das Anilin ist eine farblose, aber bald nachdunkelnde, ölartige Flüssigkeit, welche eigentümlich, nicht angenehm riecht, ein V.-G. 1,03 hat und bei 184^0 siedet. Es dient zur Darstellung zahlreicher Stoffe, insbesondere prachtvoll gefärbter Farbstoffe (Anilinfarben).

Amidotoluol oder **Toluidin,** $C_6H_4(NH_2) . CH_3$, wird in ähnlicher Weise wie das Anilin aus dem Toluol erhalten und findet bei der Darstellung der Anilinfarbstoffe Verwendung.

Azoverbindungen. Zwischen den Nitroverbindungen und den Amidoverbindungen stehen als Zwischenglieder z. B. bezüglich des Nitrobenzols:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N\diagdown \\ \quad\;\; | \;\;\, >O \\ C_6H_5N\diagup \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5NH \\ | \\ C_5H_5NH \end{array}$$

Azoxybenzol Azobenzol Hydrazobenzol.

Die Gruppe $-N=N-$ in diesen Verbindungen heisst die Azogruppe. Die Azoverbindungen können sowohl durch teilweise Reduktion des Nitrobenzols als auch durch Oxydation des Amidobenzols erhalten werden. Sie sind zwar gelbrot bis rot gefärbt, aber keine „Farbstoffe“, d. h. sie haben nicht die Fähigkeit, an der Faser unter Färbung zu haften. Dazu werden sie erst durch Substitution.

Diazoverbindungen. Anilin und ähnliche aromatische Amine bilden, wenn man in ihre Salzlösungen salpetrige Säure einleitet, oder wenn man sie mit Amylnitrit in saurer alkoholischer Lösung behandelt, die Diazoverbindungen, welche wegen

ihrer ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit wichtig sind; z. B.:

$$C_6H_5 . NH_2 . HNO_3 + NO . OH = C_6H_5 . N : N . NO_3 + 2 H_2O$$
Phenylaminnitrat Diazobenzolnitrat.

Diese Umwandlung der Amidokörper nennt man „Diazotiren".

Die Diazoverbindungen zeigen eine Anzahl Zersetzungen, welche gestatten, an die Stelle der Diazogruppe (N : N . R) in den Benzolrest Hydroxyl, Wasserstoff, Halogene, die Nitrogruppe u. s. w. einzuführen. Sie geben z. B. durch Erwärmen mit Wasser die Phenole:

$$C_6H_5 . N : N . SO_4H + H_2O = C_6H_5 . OH + N_2 + SO_4H_2,$$

durch Erwärmen mit Weingeist die Kohlenwasserstoffe, wobei Aldehyd entsteht:

$$C_6H_5 . N : N . NO_3 + C_2H_6O = C_6H_6 + HNO_3 + N_2 + C_2H_4O.$$

Durch Reduktion der Diazochloride mit Zinkchlorür und Salzsäure entstehen Hydrazine, aus dem Chlorid des Diazobenzols das **Phenylhydrazin,** $C_6H_5 . NH . NH_2$:

$$C_6H_5N : NCl + 4 H = C_6H_5NH . NH_2 + HCl.$$

Dasselbe ist ein farbloses, an der Luft verharzendes Oel. Es wirkt stark reduzierend und ist giftig. Seine Verwendung beruht auf seiner Fähigkeit, sich mit Aldehyden, Ketonen und Kohlehydraten (Aldehyd- oder Ketonalkoholen) zu condensieren.

§ 20. **Farbstoffe.**

Die Farbstoffe zeigen in ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Charakter nur sehr geringe Übereinstimmung. Sie verbinden sich leicht mit Basen, besonders mit den Hydroxyden des Aluminiums und Zinns, mit denen sie unlösliche gefärbte Verbindungen, die sogenannten Lacke oder Lackfarben, bilden. Viele Farbstoffe lösen sich in Wasser, andere sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkohol und Äther. Ihren Lösungen lässt sich durch poröse Körper, Holzkohle, Tierkohle u. s. w. der Farbstoff entziehen.

1. Dem Pflanzen- und Tierreiche entstammende Farbstoffe.

Rotholz oder **Fernambukholz** von Caesalpinia Brasiliensis enthält einen roten Farbstoff, Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, welcher sich in Wasser löst und durch Alkalien intensiv karminrot wird.

Kochenille sind die getrockneten Weibchen einer Art Schildlaus (Coccus Cacti), die auf verschiedenen Kaktusarten in Mexiko, Algier

u. s. w. leben. Der Hauptbestandteil derselben ist die Karminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$, ein Glykosid, welches Karminrot, $C_{11}H_{12}O_7$, liefert.

Indigo wird durch Extraktion und Gährung aus verschiedenen Indigoferaarten (Indien, Südamerika) erzeugt (s. unten).

Blauholz oder **Kampechenholz** von Hämatoxylon campechianum enthält das Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3$ aq., welches durchsichtige, gelbe Prismen bildet und sich in Wasser, Alkohol und Äther löst. Die wässerige Lösung wird durch Ammoniak rot, indem das Hämatoxylin in die Ammoniakverbindung des Hämateins, $C_{16}H_{10}O_5$, übergeht. Die Lösung des Hämateinammoniaks gibt mit Aluminiumsalzen eine violette, mit Eisenoxydsalzen eine schwarze, unlösliche Verbindung.

Chlorophyll, Blattgrün, ist der grüne Farbstoff der Blätter. Es scheint stickstofffrei zu sein, aber Eisen zu enthalten; es ist leicht löslich in Äther und kann durch dieses Lösungsmittel den Blättern entzogen werden. Es ist für das Leben der Pflanzen von grösster Bedeutung, indem nur grüne Pflanzen und Pflanzenteile das Kohlensäureanhydrid zu assimilieren vermögen.

Lackmus ist ein in kleinen kalkhaltigen Würfeln vorkommender blauer Farbstoff, der aus Rocella- und Lekanorenflechten gewonnen wird. Der Lackmusfarbstoff ist rot, bildet aber blau gefärbte Salze, die durch Säuren zersetzt werden. Er wird als Indikator benutzt.

Gelbholz von Morus tinctoria enthält neben Moringerbsäure einen Farbstoff: Morin, $C_{12}H_8O_5$, der in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Äther aber leicht löslich ist.

Kurkuma, die Wurzel von Curcuma longa enthält einen harzigen, gelben Farbstoff, das Kurkumin, $C_{10}H_{10}O_3$, welches in Wasser schwer, in Alkohol, Äther und fetten Ölen leicht löslich ist. Durch Alkalien geht die Farbe des Kurkumins in Braunrot über und wird deshalb als Indikator benutzt.

2. Teerfarbstoffe.

Während man früher meist nur Farbstoffe pflanzlichen oder tierischen Ursprungs kannte und benutzte, werden jetzt die meisten in der Färberei benutzten Farbstoffe auf künstlichem Wege aus Bestandteilen des Steinkohlenteers dargestellt. Je nachdem dieselben aus dem Benzol und seinen Abkömmlingen, dem Naphtalin oder Anthrazen, gewonnen werden, unterscheidet man:

a. **Nitrofarbstoffe.** Pikrinsäure S. 301.

b. **Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.** Anilinfarben. Das Ausgangsmittel für sämtliche Anilinfarben bildet das rohe, toluidinhaltige Anilin. Unter der Einwirkung oxydierender Substanzen (Salpetersäure,

Nitrobenzol, Quecksilbernitrat etc.) vereinigt sich das Toluidin mit Anilin unter Austritt von Wasserstoff, welcher oxydiert wird zu trihydrischen Basen, dem Pararosanilin, $C_{19}H_{19}N_3O$ und Rosanilin, $C_{20}H_{21}N_3O$, welche an und für sich farblos sind, aber in Verbindung mit Säuren schöne rote Farbstoffe bilden. Der Prozess kann durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$\underset{\text{Anilin,}}{C_6H_5(NH_2)} + \underset{\text{Toluidin,}}{2\,C_6H_4(NH_2).CH_3} + 3\,O = \underset{\text{Rosanilin.}}{C_{20}H_{21}N_3O} + 2\,H_2O$$

Das Rosanilin besitzt ferner die Fähigkeit Wasserstoffatome gegen Kohlenwasserstoffradikale auszutauschen und als radikalsubstituiertes Rosanilin sich mit Säuren oder mit halogensubstituierten Methanen zu vereinigen, wodurch dann rotviolette, blaue etc. Farbstoffe entstehen.

Anilinrot. Es sind Salze des Rosanilins von denen das Chlorrosanilin, Fuchsin, das essigsaure Rosein, das salpetersaure Azalein u. s. w. heisst.

Anilinviolett. Salze von Trimethylrosanilin (Methylviolett B, Krystallviolett), Äthylviolett.

Anilinblau. Salze von Triphenylrosanilin (Lyoner- oder Pariserblau).

Anilingrün entsteht als Nebenprodukt bei der Fabrikation der durch Methylierung und Äthylierung aus dem Rosanilin erzeugten Farbstoffe und wurde vor Entdeckung der Malachitgrünfarben, Salze der Base $C_{23}H_{26}N_2O$, viel benutzt.

Anilinschwarz wird durch Oxydationsmitteln aus Anilinsalzen erzeugt und bildet ein schwarzgrünes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht lösliches Pulver.

Gruppe des Aurins (S. 301), Phtaleine (8. 304).

c. Azofarbstoffe. Dieselben werden durch Kombination eines Diazo-Körpers mit einer Amidoverbindung oder einem Phenol dargestellt. Die Diazokörper verbinden sich mit Anilinen zunächst zu Diazoamidoverbindungen, die sich unter der Einwirkung von Anilinsalz in Amidoazokörper umlagern:

$$C_6H_5.N = N - NH.C_6H_5 \text{ gibt } C_6H_5.N = N.C_6H_4.NH_2.$$

Wie mit den Aminen kombinieren sich Diazosalze auch mit Phenolen z. B.:

$$C_6H_5.N = N.NO_3 + \underset{\text{Phenolkalium}}{C_6H_5.OK} \text{ gibt } \underset{\text{Oxyazobenzol.}}{C_6H_5.N = N.C_6H_5.OH} + NO_3K$$

Die Amidoazo- und Oxyazoverbindungen sind in Alkohol mehr oder weniger löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Die in der Technik verwendeten Azofarbstoffe sind Sulfosäuren und deren Alkalisalze und heissen Tropäoline oder Chlorhydrate, welche man Chrysoidine nennt. Dem beliebig gewählten Namen fügt man im Einzelfalle noch Buchstaben bei (G gelb, O orange, R rot) deren Anzahl die Intensität oder Färbung andeutet.

d. Indigogruppe. Die Indigopflanze enthält Indikan, ein Glykosid, das durch Gährung in Traubenzucker und Indigweiss,

$C_{16}H_{12}N_2O_2$, zerfällt, welches letztere an der Luft durch Oxydation von selbst in Indigblau (Indigo), $C_{16}H_{10}N_2O_2$, übergeht:

$$C_6H_4 \Big\langle {C(OH) \atop NH} \Big\rangle C - C \Big\langle {C(OH) \atop NH} \Big\rangle C_6H_4 + O =$$

Indigweiss

$$C_6H_4 \Big\langle {CO \atop NH} \Big\rangle C - C \Big\langle {CO \atop NH} \Big\rangle C_6H_4 + H_2O$$

Indigblau.

Das Indigblau ist ein tiefblaues kupferfarbig schimmerndes, in Wasser, Alkohol, Äther, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Pulver. Behandelt man es mit rauchender Schwefelsäure, so wird es unter Bildung von Sulfosäuren gelöst; das Natriumsalz der Disulfosäure, welches in Wasser leicht löslich ist, wird unter dem Namen Indigocarmin zum Färben benützt. Gegenwärtig kann der Indigo auch künstlich aus Zimmtsäure, Nitrobenzaldehyd u. s. w. dargestellt werden.

e. Anthrazenfarbstoffe. Alizarin, Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, ist als Glykosid, Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, in der Wurzel des Krapps (Rubia tinctorum) enthalten und kann aus dieser Verbindung durch Gährung abgespalten werden. Gegenwärtig wird das Alizarin fast ausschliesslich künstlich durch Oxydation des Anthrazens dargestellt. Es bildet rötlich gelbe prismatische oder nadelförmige Krystalle, welche in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther dagegen leicht löslich sind. In Alkalien löst es sich mit violettblauer Farbe. Aus diesen Lösungen wird es durch Aluminium- und Zinnsalze rot, durch Eisenoxydsalze dunkelviolett gefällt.

§ 21. Eiweisskörper (Albuminate).

Eiweisskörper nennt man eine Anzahl indifferenter Verbindungen, welche für das Leben der Tiere von grösster Bedeutung sind, indem besonders bei den höheren Tierformen die Hauptmasse der Organismen aus denselben besteht. Sie fehlen aber auch nie in den Pflanzen, stammen vielmehr schliesslich alle aus den letzteren, in deren Organismus sie erzeugt werden, während sie im Tierkörper nur Umwandlungen erleiden. Sie werden meist gefällt durch Erhitzen, durch starke Mineralsäure, durch viele Metallsalze, Alkohol, Gerbsäure u. s. f. Durch Kochen mit Salpetersäure werden sie gelb gefärbt. Sie verbinden sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien. Sie sind einander sehr ähn-

lich und haben beinahe dieselbe prozentische Zusammensetzung, nämlich:

Kohlenstoff	 50 — 55	Proz.
Wasserstoff	 6,6 — 7,3	„
Stickstoff	 15 — 19	„
Schwefel	 0,4 — 5	„
Sauerstoff	 19 — 24	„

und meistens auch noch eine geringe Menge Phosphor. Sie besitzen eine bedeutende Molekulargrösse und ihre bis jetzt unbekannte chemische Konstitution ist jedenfalls hochkomplizierter Natur. So wurde z. B. für das Eieralbumin auf Grund der Untersuchungen die empyrische Formel $C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$ abgeleitet.

Manche Eiweissstoffe lösen sich schon im Wasser allein (Eieralbumin), andere bedürfen zur Lösung Kochsalz oder basische Alkalisalze (Tierkasein). Je nach der Art, wie sich die Eiweissstoffe aus der Lösung in gelatinösem Zustande ausscheiden (gerinnen oder koagulieren), unterscheidet man 3 Arten von Eiweisskörpern:

Albumine, welche durch Erwärmung ihrer Lösung auf 60° bis 70° gerinnen.

Kaseine, welche beim Erhitzen nur unvollständig, dagegen leicht und vollständig durch Einwirkung von Fermenten, besonders durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab), gerinnen.

Fibrine, welche gerinnen, sobald sie dem Einflusse des lebenden Organismus entzogen werden.

1. Albumine. Man unterscheidet drei in ihren Eigenschaften etwas von einander abweichende Modifikationen des Albumins: Blut-, Eier- und Pflanzenalbumin.

Das Blutalbumin ist im Blut der Wirbeltiere, das Eieralbumin im Vogelei enthalten. Letzteres dient unter vielerlei Formen als Nahrungsmittel. Sonst benutzt man es (sowie das Blutalbumin) wegen seiner Eigenschaft, in der Siedhitze zu gerinnen und die in der Flüssigkeit suspendierten Schmutzteilchen einzuschliessen, zum Klären trüber Flüssigkeiten, ferner zum Appretieren, als Klebmittel beim Vergolden und als Bindemittel für Farbmaterialien.

Das Pflanzenalbumin ist in fast allen Pflanzensäften enthalten und fällt beim Aufkochen derselben in Flocken oder Klumpen nieder.

2. Kaseine. Man unterscheidet tierischen Käsestoff und Pflanzenkäsestoff. Der tierische Käsestoff kommt in der Milch aller Säugetiere vor. Er dient als Hauptbestandteil der Milch und des Käses als Nahrungsmittel. Man wendet ihn ferner zur Bereitung von Kitt, als Bindemittel für Farben u. s. w. an Der Pflanzenkäsestoff gleicht sehr dem Tierkasein.

Milch. Die Milch besteht aus einer Auflösung von Käsestoff, Eiweiss, Michzucker und verschiedenen Salzen in Wasser, in welcher kleine Fettkügelchen umherschwimmen. Die letzteren sind es, die durch ihre Masse die Milch undurchsichtig machen und ihr das Ansehen einer Emulsion geben. Kuhmilch hat das V.-G. 1,029 bis 1,033 und enthält durchschnittlich 3,5 Proz. Käsestoff, 0,5 Proz. Albumin, 4 Proz. Butter, 4,5 Proz. Milchzucker, 0,5 Proz. Aschenbestandteile, zusammen etwa 13 Proz. feste Bestandteile und 87 Proz. Wasser.

3. Fibrine. Man unterscheidet Muskel- und Blutfibrin und Pflanzenfibrin. Muskelfibrin oder Myosin ist der Hauptbestandteil des Muskelfleisches und wird aus demselben durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen.

Fleisch. Das Fleisch besteht aus langen, fein der Quere nach gestreiften, regelmässig nebeneinander gelagerten, zu grösseren oder kleineren Bündeln vereinigten Muskelfasern, die mit Zellgewebe, Nerven und Adern durchwebt, von Fett und einer wässerigen Flüssigkeit, der Fleischflüssigkeit, innig durchdrungen und durch Sehnen mit den Knochen verbunden sind. Es besteht durchschnittlich aus 25 Proz. Muskelfibrin (einschliesslich des Zellgewebes und der Gefässwände), 2 Proz. Eiweiss, 10 Proz. Fett, 2 Proz. Salzen und 60 Proz. Wasser. Die Fleischflüssigkeit, welche durch Auspressen zerhackten Fleisches gewonnen wird, enthält verschiedene stickstoffhaltige Substanzen (Albumin, Kreatinin, Sarkin, Xanthin) und $^4/_5$ aller Salze des Fleisches.

Das Blutfibrin ist der wesentliche Bestandteil des Blutgerinnsels, welches sofort beim Austritt des Blutes aus dem Körper sich ausscheidet. Man erhält es, wenn man frisches Blut während des Erkaltens quirlt oder schlägt, als eine im feuchten frischen Zustande gelblich weisse, elastische, faserige Masse.

Pflanzenfibrin ist der Hauptbestandteil des namentlich in den Samen der Getreidearten enthaltenen Klebers, welchen man durch Kneten von Weizenmehl mit Wasser und Auswaschen des löslichen Albumins und der Stärke als eine grauweisse, elastisch zähe Masse erhält.

Zu den Eiweissstoffen in nächster Beziehung stehen noch folgende Körper:

Peptone. Die den Pflanzen entstammenden Eiweisskörper werden durch Pepsin, einem im Magensaft enthaltenen Ferment, durch Albumosen hindurch in Peptone umgewandelt. Es sind dies in Wasser lösliche, nicht mehr coagulierbare Eiweisskörper, die im Gegensatz zu den Eiweisskörpern durch tierische Membran diffundieren und vom Blute aufgenommen werden können. Dieselbe Veränderung erleiden die Eiweisskörper auch durch den Saft der Bauchspeicheldrüse.

Hämoglobin, der Farbstoff der roten Blutkörperchen, vereinigt sich sehr leicht mit Sauerstoff (in der Lunge z. B.) zu Oxyhämoglobin, welches im Organismus, wie im Vacuum oder durch Reduktionsmittel seinen Sauerstoff wieder abgibt. Mit Kohlenoxyd bildet das Hämoglobin eine Verbindung, Kohlenoxydhämoglobin. Hämoglobin spaltet sich durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Eiweiss und in einen 8 Proz. Eisen enthaltenden Farbstoff, Hämatin, $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$. Derselbe liefert mit Säuren schön krystallisierende Verbindungen, mit Salzsäure z. B. Hämin, $C_{32}H_{30}N_4FeO_3 . HCl$, worauf die Erkennung der Blutflecken in Kriminalfällen (Häminprobe) beruht.

Atmung (Respiration) und tierische Wärme. Das Blut ist der Vermittler aller stofflichen Vorgänge in dem tierischen Körper. Es führt demselben nicht nur alle die zu seinem Wachstum und zur Wiederherstellung der abgenutzten Gewebe erforderlichen Stoffe zu, sondern nimmt auch die Erzeugnisse der Rückbildung aus dem Organismus, die sich früher oder später in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Harnstoff verwandeln, auf und ist daher während seines Umlaufes im Körper in steter Veränderung begriffen. Von der linken Herzkammer aus strömt es als arterielles Blut durch die Pulsadern (Arterien) in alle Teile des Körpers, gelangt durch die Blutadern (Venen) als venöses Blut in die rechte Herzkammer und wird aus dieser in die Lungen getrieben, von wo es, durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäureanhydrid in arterielles Blut verwandelt, in die linke Herzkammer zurückkehrt, um von neuem seinen Kreislauf zu beginnen. Das durch die Atmung der Tiere in die Luft gelangte Kohlensäureanhydrid wird von den Pflanzen eingeatmet und unter dem Einfluss des Lichtes zersetzt (s. S. 26).

Es erhellt hieraus, dass der Atmungsprozess eine langsame Verbrennung ist, und dass durch diese die Körperwärme der Tiere, welche bei den verschiedenen Tierklassen sehr verschieden, aber bei derselben Klasse konstant und vom Klima unabhängig ist, erhalten wird.

Die ausgeatmete Luft enthält infolge des Atmungsprozesses um $^1/_5$ weniger Sauerstoff und 100 mal mehr Kohlensäureanhydrid als die eingeatmete Luft; ferner ist sie für ihre der Wärme der inneren Teile des Körpers nahezu gleiche Temperatur mit Wasserdampf gesättigt und enthält ausserdem noch nicht näher bekannte Substanzen. Das von den Lungen ausgehauchte Gasgemenge ist demnach lebensuntauglich, es ist nicht weniger exkrementeller Natur, als die flüssigen und festen tierischen Exkremente, und ergibt sich hieraus die Not-

wendigkeit einer guten Ventilation für Wohn- und Schlafzimmer, wie für Viehställe von selbst.

Leimsubstanzen (Albuminoide). Die Leimsubstanzen oder leimgebenden Stoffe sind Produkte der beginnenden Oxydation und Spaltung von Eiweiss im Tierkörper und unterscheiden sich von den Eiweisskörpern durch einen erheblich geringeren Kohlenstoffgehalt. Zu ihnen gehören die mittleren Partieen der Haut (Lederhaut), die Sehnen des Fleisches, die Bänder der Knochen, der Knochenknorpel (Ossein), die Wände der Adern und anderer Gefässe, die inneren Schleimhäute, die Zellen des Fettgewebes und viele andere Teile des Tierkörpers. Sie sind im Wasser unlöslich, geben aber bei längerem Kochen damit Leim, wodurch sie sich von den Eiweisskörpern unterscheiden.

Die Knochen bestehen zu $^1/_3$ ihres Gewichtes aus organischen Substanzen, wie Knochenknorpel, Fett und dergl., und zu $^2/_3$ aus unorganischen Salzen, welche man Knochenerde, Knochenasche nennt. Kocht man sie mit Wasser, so wird ausser dem Fette nur die in den äusseren Teilen liegende Knorpelsubstanz als Leim ausgezogen. Behandelt man Knochen mit verdünnter Salzsäure, so löst diese alle unorganischen Salze auf und der Knochenknorpel bleibt in der Form des Knochens als durchscheinend elastische Masse zurück. Der Knorpel kann zu Leim versotten, die saure Knochenerdelösung aber durch Kalk neutralisiert und der Niederschlag zur Phosphorfabrikation oder als Düngemittel verwendet werden.

Der Leim quillt in kaltem Wasser zu einer undurchsichtigen weichen Masse auf; erwärmt man ihn dann, so löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die, selbst soweit verdünnt, dass sie nur 1 Proz. Leim enthält, beim Erkalten noch gallertartig wird. Ausser als Klebmittel findet der Leim noch zum Schönen (Klären) verschiedener, besonders gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten u. s. w. Verwendung.

Hornstoff oder **Keratin** bildet die Hauptmasse der Oberhaut (Epidermis) der tierischen Haut und der Fortsetzungen und Bedeckungen derselben, wie der Nägel, Klauen, Hörner, Haare, Borsten und Federn. Er unterscheidet sich von den Eiweisskörpern und den Leimsubstanzen durch seinen hohen (3 bis 5 Proz. betragenden) Schwefelgehalt. Durch Kochen mit Wasser wird er weich und quillt auf, gibt aber keinen Leim. Die grösseren Massen von Horngebilden werden zu Kämmen,

Messerheften und verschiedenen anderen Gerätschaften, die Wolle, das gekräuselte Haar verschiedener Wiederkäuer, zu Gespinsten und Geweben verarbeitet.

Anhang zur Gruppe der Eiweisskörper.

Gärung.

Unter Gärung versteht man gewisse langsame, in der Regel unter Gasentwickelung und Erwärmung vor sich gehende Zersetzungen, welche manche organischen Stoffe unter dem Einflusse gewisser Körper, Fermente genannt, erleiden. Es sind dies entweder ungeformte Fermente, sog. Enzyme oder organisierte Fermente, Mikroorganismen. Die ungeformten Fermente sind eiweissartige Körper von nicht genau bekannter Zusammensetzung wie die Diastase (S. 289), das Emulsin (S. 294), Pepsin (S. 312) u. s. w.; ferner das eigentümliche Ferment, das aus dem Hefepilz gewonnen und als Invertin bezeichnet wurde. Diese Fermente lösen sich alle in Wasser, sehr viele auch in Glycerin. Aus solchen Lösungen werden sie durch Alkoholzusatz niedergeschlagen. Die Elementarzusammensetzung dieser amorphen Fällungen gleicht sehr derjenigen der Eiweissstoffe und Peptone; man weiss jedoch nicht ob dieselben chemische Individuen sind. Die Wirkungsweise dieser Fermente ist vorläufig noch in Dunkel gehüllt.

Die geformten oder organisierten Fermente sind niedrige, chlorophyllfreie, lebende Organismen, namentlich Spross- und Spaltpilze.

Die Sprosspilze sind kugelig oder eiförmig, einzellig, vermehren sich sehr rasch durch Sprossung und ausserdem durch Sporenbildung, indem ihr Inhalt sich in meist 4 Portionen teilt, deren jede sich mit einer Zellwand umgibt und so eine Spore darstellt.

Die Spaltpilze sind kleiner als die Sprosspilze, ebenfalls einzellig, kugelig (Mikrokokken) oder stäbchenförmig (Bakterien, oder wenn sie länger sind Bazillen); sie vermehren sich durch Zweiteilung und es können die durch Zweiteilung entstandenen Zellen zu Fäden oder Schnüren verbunden bleiben. Sie bewirken insbesondere die Fäulnisgärung oder Fäulnis und verursachen auch ansteckende Krankheiten, Masern, Scharlach, Diphtherie u. s. w.

Die Wirkungen der Fermente sind an folgende Bedingungen geknüpft:

1) Gegenwart von Wasser. Bei allen Gärungserscheinungen ist Wasser mit im Spiele; es vermittelt entweder als

Lösungs- oder Verdünnungsmittel die nötige Beweglichkeit der Moleküle oder beteiligt sich gleichzeitig mit seinen Elementen an der Zersetzung.

2) Eine bestimmte Temperatur. Gärung tritt nur bei einer Temperatur ein, welche über 0° und unter 100° liegt; am besten bei 20 bis 40°, da darüber hinaus die meisten Fermente getötet werden.

In vielen Fällen tritt Gärung ein, ohne dass der Flüssigkeit ein Ferment zugesetzt wurde. Es rührt dies daher, dass in der Luft stets eine Menge von Mikroorganismen enthalten sind, welche sobald sie auf eine Flüssigkeit treffen, in welcher die zu ihrer Entwickelung nöthigen Bedingungen erfüllt sind, sich weiter entwickeln. Tötet man sie durch Erhitzen der Flüssigkeit und sorgt dafür, dass entweder keine oder nur keimfreie Luft (durch Baumwolle filtrierte, welche die Sporen zurückhält), mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, so kann man dieselben beliebig lange aufbewahren, ohne dass Gärung eintritt.

Ein und derselbe gärungsfähige Stoff erleidet, je nach der Natur des Fermentes und den Verhältnissen, sehr verschiedenartige Zersetzungen und liefert daher mannigfache Gärungsprodukte. So verwandelt sich der Rohrzucker z. B. in Berührung mit verschiedenen Fermenten entweder in Traubenzucker und Fruchtzucker oder in Alkohol und Kohlensäureanhydrid oder in Milchsäure u. s. w. Zur Erzeugung eines bestimmten Produktes bedarf im allgemeinen jeder Körper ein bestimmtes Ferment und eine bestimmte Temperatur. Hiernach gibt es eine Anzahl verschiedener Gärungen, wie Alkoholgärung, Milchsäuregärung, Buttersäuregärung, Essiggärung, Fäulnisgärung u. s. w.

Alkoholgärung. Die Alkoholgärung oder geistige Gärung veranlasst den Zerfall der gärungsfähigen Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäureanhydrid. Sie findet bei einer Temperatur von 5 bis 40°, am schnellsten bei 25 bis 35° statt, wenn verdünnte Zuckerlösungen (höchstens 1 Tl. Zucker auf 4 Tle. Wasser) der Einwirkung der Hefe ausgesetzt werden. Die Bierhefe ist ein aus einzelnen runden oder ovalen Zellen bestehender Sprosspilz (Sacharomyces cerevisiae), von etwa

0,01 mm Durchmesser, dessen Sporen sich sehr verbreitet, teils in der Luft schwebend, teils verschiedenen Gegenständen anhaftend, vorfinden und sich sofort entwickeln und vermehren, wenn sie in eine Flüssigheit gelangen, die Zucker enthält, und die übrigen Umstände der Gärung günstig sind. Zur Einleitung der Gärung ist Sauerstoffzutritt erforderlich, hernach verläuft sie auch obwohl weniger energisch bei Luftabschluss. Die Hefenzelle bedarf wie die höheren Pflanzen zu ihrer Nahrung Ammoniak und gewisse Nährsalze, als nicht assimilierender Pilz hingegen keines Kohlensäureanhydrids.

Der Rohrzucker erleidet die Gärung erst nach der Inversion (Hydrolyse), die unter Bildung von gleichen Molekülen Traubenzucker und Fruchtzucker durch das in der Hefe enthaltene „Invertin“ erfolgt. Dabei zerfallen 94—95 Proz. des Zuckers nach der Gärungsgleichung $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2$ in Alkohol und Kohlensäureanhydrid. Ständige Nebenprodukte sind 2,5—5 Proz. Glycerin, 0,4—0,7 Proz. Bernsteinsäure und höhere Homologe des Alkohols, welche man unter dem Namen Fuselöl zusammenfasst. Ein kleiner Teil (0,8—1,5 Proz.) des vergärenden Kohlehydrats vermehrt ferner das Hefengewicht.

In Bezug auf die Art des Verlaufes der Gärung unterscheidet man Untergärung und Obergärung. Die Untergärung verläuft verhältnismässig langsam und bei niederer Temperatur (bei 5 bis 10°); sie gibt zur Bildung einer Hefe Veranlassung, welche in der gärenden Flüssigkeit zu Boden sinkt und Unterhefe genannt wird. Die Obergärung verläuft rascher, erfordert eine Temperatur von 12 bis 24° und die hierbei sich bildende Hefe wird infolge der starken Entwickelung von Kohlensäureanhydrid in die Höhe gehoben; man nennt diese sich an der Oberfläche sammelnde Hefe Oberhefe.

Bei der Gärung lassen sich zwei Perioden unterscheiden, die Hauptgärung und Nachgärung. Ist in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit die Gärung eingeleitet, so wird nach einigen Stunden die Flüssigkeit infolge der immer heftiger werdenden Gasentwicklung bewegt und von einer Schaumdecke überzogen, die teils aus Bläschen von Kohlensäureanhydrid, teils aus Hefezellen besteht, welche durch das Kohlensäureanhydrid in die Höhe gehoben werden. Sobald die Hauptgärung nachlässt, sinkt der Schaum zusammen und es folgt die Nachgärung. Die Nachgärung kann nach Umständen in wenigen Tagen beendet sein oder viele Monate in Anspruch nehmen.

Weinbereitung. Der durch Pressen der Trauben erhaltene Saft (Most) geht unter dem Einflusse der Luft von selbst, durch den Weinhefepilz (S. ellipsoideus), in Gärung über. In der Regel wendet man

Untergärung an, welche in 5 bis 20 Tagen beendigt ist, wonach man den jungen Wein von dem Bodensatze abzieht und ihn der Nachgärung überlässt. Hierbei bildet sich abermals ein beträchtlicher Absatz. Ist auch diese Gärung verlaufen, so sticht man den Wein in die Lagerfässer ab, in denen sich durch die gegenseitige Einwirkung der Bestandteile wohlriechende, zusammengesetzte Ätherarten bilden, welche den eigentümlichen feinen Geruch, die Blume oder das Boukett der Weine bedingen.

Bierbrauerei. Das Bier ist ein unvollständig vergorenes, noch langsam gärendes geistiges Getränk, das man aus stärkemehlhaltigen Substanzen unter Zusatz von Hopfen und ohne Destillation darstellt. Seine Darstellung, das Brauverfahren, zerfällt in mehrere Operationen:

1) Das Malzen des Getreides, wozu in der Regel Gerste dient. Man weicht die Gerste in den Quellbottichen ein, bis sie von Feuchtigkeit durchdrungen ist, schüttet sie dann auf der Malztenne zu Haufen auf und lässt sie keimen. Hat sich beim Keimen aus dem Kleber der Gerste das Maximum von Diastase gebildet, so wird der Prozess unterbrochen und die gekeimte Gerste (Grünmalz) auf luftigen geräumigen Trockenboden (Luftmalz) oder auf eigenen Vorrichtungen (Malzdarren) in der Wärme (Darrmalz) getrocknet. Nach dem Trocknen oder Darren des Malzes werden die Würzelchen beseitigt.

2) Das Maischen hat zum Zwecke, nicht nur die in dem Malze schon enthaltenen löslichen Stoffe (Traubenzucker, Dextrin, eiweissartige Körper) auszuziehen, sondern namentlich das noch in grosser Menge vorhandene Stärkemehl durch Einwirkung der Diastase in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wird das Malz zerkleinert (geschroten, gebrochen), in den Maischbottichen mit Wasser gemengt (das Einteigen) und einige Stunden bei 60—65° stehen gelassen. Nach Vollendung der Zuckerbildung zieht man die klarsüsse Flüssigkeit (Würze) ab.

3) Das Kochen der Würze hat zum Zweck, die Fermentwirkung der Diastase zu zerstören und die Eiweisssubstanzen zu koagulieren; gleichzeitig setzt man Hopfen zu, dessen Bestandteile (ein ätherisches Öl, das Hopfenöl, eigentümlich bittere, nicht näher gekannte Stoffe, sowie Harze und Gerbsäure) dem Bier Haltbarkeit und einen aromatisch bitterlichen Geschmack erteilen.

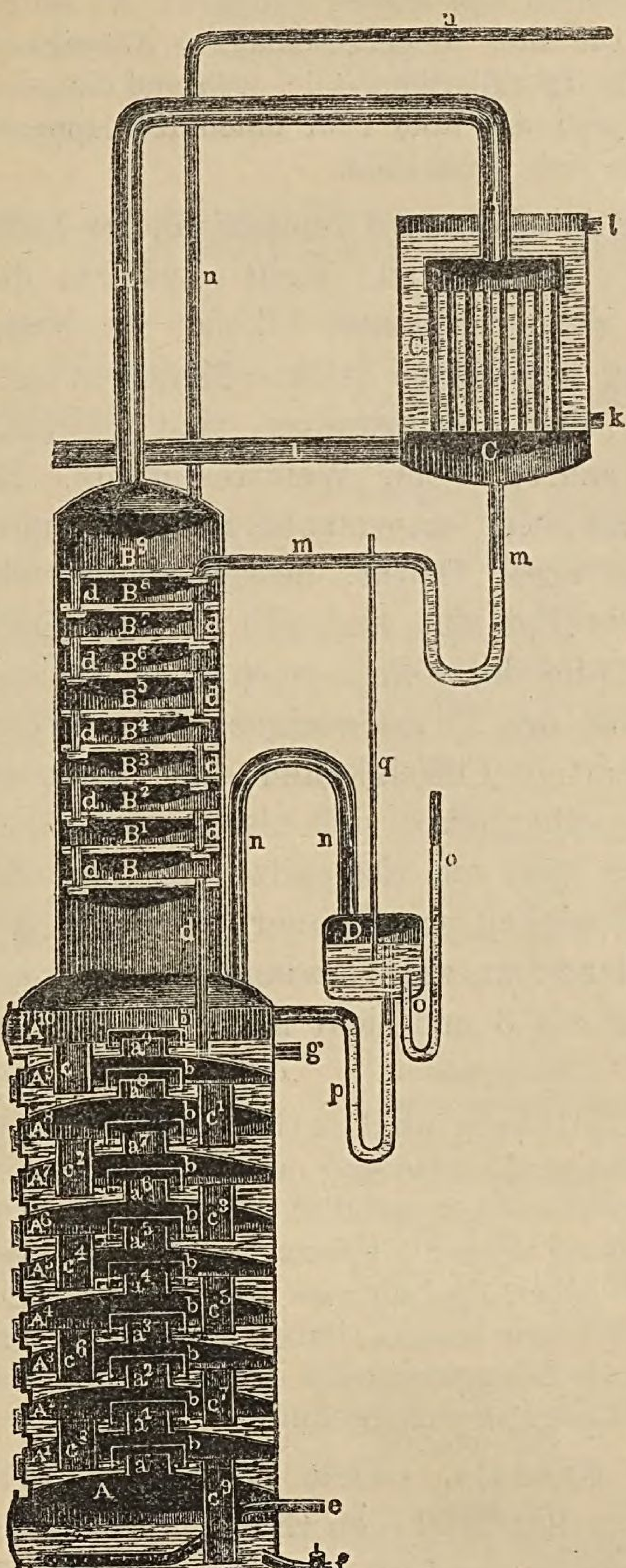
4) Das Kühlen der Würze bezweckt, der heissen Würze möglichst rasch so viel Wärme zu entziehen, als nötig ist, um die Gärung einleiten zu können. Es muss möglichst beschleunigt werden, weil die Würze in Berührung mit der atmosphärischen Luft, grosse Neigung hat, sich nachteilig zu verändern, namentlich Milchsäure zu bilden.

5) Die Gärung der Würze hat nicht allein den Zweck, den Traubenzucker in Alkohol zu verwandeln, sondern soll auch das Bier für die ganze Zeit seines Verbrauches mit Kohlensänreanhydrid versehen. Der Gärungsprozess muss also so verzögert werden, dass die Hefe den vorhandenen Zucker erst nach und nach, zum Teil erst in

dem Lagerkeller, in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerlegt. Zur Einleitung der Gärung versetzt man die Würze mit der nötigen Menge Hefe (das Stellen der Würze), worauf man die Hauptgärung (gewöhnlich als Untergärung bei 5—6°) in grossen offenen Bottichen vor sich gehen lässt, worauf das Bier in Lagerfässer gebracht und darin bei möglichst niedriger Temperatur der Nachgärung überlassen wird.

Die Bestandteile des Bieres sind: 3—5 Proz. Alkohol, 0,1—0,2 Proz. Kohlensäureanhydrid, 4—9 Proz. Extrakt (Malz- und Hopfenextrakt), 85—90 Proz. Wasser, etwas Glycerin, geringe Mengen von Bernsteinäure, Milchsäure und Aschenbestandteile, namentlich Phosphate und Kaliumsalze.

Branntwein- und Spiritusfabrikation. Zum Zwecke der Spiritusfabrikation, wo es sich um möglichst vollständige Alkoholgewinnung handelt, erhitzt man die zuckerhaltige Flüssigkeit (Maische), welche man aus Getreide oder Kartoffeln hergestellt hat, nicht zur Zerstörung der Diastase, sondern versetzt dieselbe nach der Abkühlung direkt mit Hefe, worauf die Maltose vergärt, das Dextrin aber durch die Nachwirkung der Diastase auch noch in Maltose verwandelt wird, um dann gleichfalls in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zu zerfallen; dergestalt geht das Dextrin nicht, wie bei der zum Sieden erhitzten Bierwürze, für die Alkoholgewinnung verloren. Die Destillation der erhaltenen alkoholhaltigen Flüssigkeit wird in kleineren Brennereien in einfachen Destillierapparaten, bestehend aus Blase, Helm und Kühlfass, ausgeführt. In grösseren Brennereien dagegen wendet man mehr oder weniger komplizierte Destillierapparate an, welche unter Ersparnis an Brennstofi und Zeit aus der alkoholarmen Maische unmittelbar ein alkoholreiches Destillat zu erzeugen gestatten und zugleich die Beseitigung des minder flüchtigen Fuselöls vollständiger vermitteln. Als ein Beispiel eines solchen Destillierapparates soll hier der Savallesche Kollonenapparat, Fig. 53, angeführt werden. Derselbe besteht aus einer Destillationssäule, welche aus zahlreichen niedrigen Blasen A, A^1, A^2 bis A^{10} zusammengesetzt ist, und aus einer darüberstehenden Rektifikationssäule, welche 9—16 flache Rektifikatoren B, B^1, B^2 bis B^9 enthält. Die Maische tritt durch das Rohr g oben in die Destillationssäule ein und fliesst durch die Röhren c, c^1, c^2 bis c^9, welche abwechselnd auf der rechten und linken Seite angebracht sind, allmählich aus der obersten Abteilung A^{10} in die unterste, verhältnismässig grosse Blase A, während ihr entgegen sich ein Dampfstrom bewegt, welcher den Alkohol abdestilliert (Gegenstromprinzip). Der Dampf, welcher entweder direkt aus dem Kessel kommt oder Retourdampf der Maschine ist, tritt durch das ringförmig gebogene und durchlöcherte Rohr e in die unterste Blase A ein, verflüchtigt den hier noch vorhandenen, geringen Rest des Alkohols und entweicht durch den Rohrstutzen a, welcher auf dem Deckel derselben angebracht ist, in die nächst höhere Blase A^1. Die über dem Stutzen hängende Kappe zwingt ihn durch die in dieser Abteilung befindliche Maische hindurch zu gehen



Figur 53.

und sie ebenfalls von einem Teile des Alkohols zu befreien. Derselbe Vorgang wiederholt sich bis zur obersten Abteilung, wobei infolge der getroffenen Einrichtung die fast entgeistete Maische mit dem heissesten Dampfe und die frische, alkoholreiche Maische mit schon kälterem Dampfe zusammenkommt. Die erstere wird von Zeit zu Zeit durch das Rohr f in ein Reservoir abgelassen.

Die **Rektifikations-Säule**, in welche schliesslich die in der Destillationssäule entwickelten Dämpfe gelangen, enthält 9 — 16 flache Abteilungen B, B^1, B^2 bis B^9, welche von siebartig durchlöcherten Kupferplatten begrenzt werden. So lange keine Flüssigkeit in diesen **Rektifikatoren** vorhanden ist, geht der Dampf frei durch die Öffnungen hindurch, hat sich aber Flüssigkeit verdichtet, so strömt er durch diese hindurch und trägt sie geradezu auf den Sieben, indem er eine vollständige Rektifikation bewirkt. Die kondensierte Flüssigkeit gelangt durch besondere Abflussröhren d, d, d, welche 2 cm über die Siebplatten hervorragen und abwechselnd rechts und links angebracht sind, aus dem obersten Rektifikator allmählich in den untersten und endlich in die Destillationssäule.

Die nicht verdichteten Dämpfe werden aus dem obersten Rektifikator B^9 durch das Rohr h nach dem **Röhren-Dephlegmator** C geleitet, einem eisernen, von engen kupfernen Röhren durchzogenen

Gefässe, in welchem ihnen ein Strom von Wasser begegnet, der durch k ein- und durch l austritt. Die hier niedergeschlagene Flüssigkeit gelangt durch das Rohr m in die Rektifikationssäule, während die noch nicht kondensierten Dämpfe durch das Rohr i in einen Kühlapparat geführt werden, in welchem sie sich verdichten.

Essiggärung. Reiner Alkohol wird für sich an der Luft, auch wenn er mit Wasser verdünnt ist, nicht oxydiert; die Oxydation findet aber statt, wenn verdünnter Alkohol mit Essig oder gewissen, in Umsetzung begriffenen stickstoffhaltigen Substanzen in Berührung ist. Solche Substanzen sind Eiweiss, Kleber, Malzextrakt, Hefe, saurer Wein, Weintrester etc. Es ist hier ebenfalls ein Ferment, der sogenannte Essigschimmel oder Essigpilz (Mycoderma aceti) thätig, dessen Sporen wie jene der Hefenzelle sehr verbreitet sind und sich auf der Oberfläche von Flüssigkeiten entwickeln, welche nach ihrer Zusammensetzung für die Vegetation des Pilzes geeignet sind; Wein, Bier und ähnliche alkoholhaltige Flüssigkeiten, der Luft in mässiger Wärme ausgesetzt, überziehen sich alsbald mit einer dünnen weissen Haut, welche ganz aus Essigpilzen besteht und die darunter befindliche Flüssigkeit wird sauer. Die Alkohol haltenden Flüssigkeiten, welche man zur Gewinnung von Essig benutzt, dürfen nicht weniger als 3 und nicht mehr als 10 Proz. enthalten.

Bei der sogenannten Schnellessigfabrikation lässt man das Essiggut, gewöhnlich mit Wasser verdünnter und mit Essig versetzter Alkohol, durch mit Rotbuchenholzspänen gefüllte Essigständer von 2 — 4 Meter Höhe langsam hindurchsickern, während unten im Umkreise des Fasses gebohrte Luftlöcher die Luft ein- und unter Abgabe ihres Sauerstoffes nach oben strömen lassen. Dabei wird unter Mitwirkung des Essigpilzes durch die Essiggärung der Alkohol durch den Luftsauerstoff in Aldehyd und Essigsäure übergeführt.

Fäulnisgärung oder Fäulnis. Viele organische Substanzen, insbesondere die oben beschriebenen Eiweisskörper und Leimsubstanzen, erleiden, wenn sie der Luft ausgesetzt oder auch nachher ohne Luftzutritt aufbewahrt werden, durch die Lebensthätigkeit gewisser Bakterien (Fäulnispilze) eine Zersetzung, bei welcher Kohlensäure, Fettsäuren, Ammoniak, Amidokörper, Schwefelwasserstoff u. s. w. entstehen. Eine Zersetzung dieser Art nennt man Fäulnisgärung oder Fäulnis.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

Absorption 9.
Acetaldehyd 276.
Aceton 277.
Acetylen 265.
Achat 105.
Acidimetrie 128.
Adular 159.
Äskulin 294.
Äthan 89.
Äpfelsäure 285.
Äther 272.
Äthylacetat 280.
Äthyläther 272.
Äthylalkohol 268.
Äthylamin 275.
Äthylchlorid 267.
Äthylen 89.
Äthylenalkohol 271.
Äthylnitrit 274.
Affinität 41.
Aggregatzustände 7.
Alabaster 131.
Alaun 151.
Alaunstein 152.
Albit 160.
Albuminate 310.
Albumine 311.
Aldehyde 275.
Aliphatische Verbindungen 263.
Alizarin 309.
Alkalimetalle 112.
Alkalimetrie 128.
Alkohole 268, 301.
Alkoholradikale 264.
Almandin 161.
Aluminium 148.
Aluminiumbronze 218.
Aluminiumgruppe 148.
Aluminiumverbindungen 150.
Amalgame 112, 223.
Amazonenstein 159.
Ameisensäure 279.
Amethyst 105.
Amiant 158.
Amidoderivate 305.
Amine 274
Ammoniak 27.
Ammonium 28, 125.
Ammoniumbasen 274.
Ammoniumverbindungen 125.
Amphibol 158.
Amygdalin 294.
Amylalkohol 271.
Analcim 161.
Anhydrit 132.
Anilin 305.
Anilinfarben 307.
Anorthit 160.
Anthracit 86.
Anthrazen 296.
Anthrazen-Farbstoffe 309.
Antimon 197.
Antimonglanz 197.
Antimonverbindungen 198.
Anziehungskraft, chemische 40.
Apatit 132.
Apophyllit 161.
Aquamarin 162.
Aragonit 134.
Argentan 219.
Aromatische Verbindungen 295.
Arsen 194.
Arsenkies 165.
Arsenverbindungen 195.
Asbest 158.
Atmosphäre 25.
Atmung 312.
Atomgewichte 39.
Atomistische Lehre 35.
Auflösung 9.
Augit 159.
Aurin 301.
Auripigment 194.
Avanturin 105.
Azofarbstoffe 308.
Azoverbindungen 305.

B.

Baldriansäure 281.
Barium 144.
Bariumchromat 187.
Bariumverbindungen 144.
Basen 64.
Beleuchtung 101.
Benzaldehyd 302.
Benzoesäure 303.
Benzol 295.
Benzylalkohol 302.
Bergkrystall 105.
Beryll 161.
Beryllium 156.
Bierbrauerei 317.
Bittermandelöl 300, 302
Blei 206.
Bleiacetat 280.
Bleichromat 187.
Bleiglätte 208.
Bleichkalk 137.
Bleiglanz 206.
Bleilegierungen 211.
Bleiverbindungen 208.
Bleiweiss 210.
Blutstein 163.
Bohnerz 163.
Bor 108.
Borax 120.
Bornit 212.
Borsäure 108.
Branntwein- u. Spiritusfabrikation 318.
Braunbleierz 207.
Brauneisenerz 163.
Braunit 181.
Braunkohle 86.
Braunstein 181.
Brittaniametall 219.
Brom 57.

Bromwasserstoff 57.
Bronze 218.
Bruch 252.
Buntkupferkies 212.

C.

Cadmium 193.
Cadmiumverbindungen 193.
Cäsium 154.
Calcit 132.
Calcium 131.
Calciumverbindungen 134.
Cannelkohle 86.
Carnallit 146.
Carneol 105.
Cassius Purpur 229.
Cer 156.
Chalcedon 105.
Chamäleon 183.
Chemie, Begriff ders. 1.
Chemische Anziehungskraft 40.
Chemische Zeichen 43.
Chemische Tinte 227.
Chilisalpeter 115.
Chlor 51.
Chloral 276.
Chloralhydrat 276.
Chlorbenzol 299.
Chloride 53.
Chlorige Säure 56.
Chlorit 157.
Chlorkalk 137.
Chloroform 207.
Chlorophyll 307.
Chlorperoxyd 56.
Clorsäure 56.
Chlorwasserstoffsäure 54.
Chrom 185.
Chromeisenerz 185.
Chromverbindungen 185.
Chrysoberyll 149.
Cuprit 212.

D.

Davysche Sicherheitslampe 99.
Destillation 11.
—, trockene 87, 298.
Dextrin 292.
Diallage 159.
Diamant 84.
Diastase 289.
Diazoverbindungen 305.
Diopsid 159.
Döbereinersches Feuerzeug 15.
Dolomit 146.
Doppelsalze 68.
Doppelspat 132.

E.

Eigenschaften, chemische u. physikalische 2.
—, elektrische, magnetische 256.
—, optische 253.
Einfache Körper 5.
Eisen 162.
—, schmiedbares 169.
—, härtbares 189.
Eisenglanz 163.
Eisengruppe 162.
Eisenglimmer 163.
Eisenkies 164.
Eisenspat 165.
Eisenverbindungen 174.
Eismaschine (Carresche) 28.
Eiweissstoffe 310.
Elemente 5.
—, Einteilung ders. 6.
Erbium 166.
Erbsenstein 132.
Erdalkalimetalle 121.
Erdmetalle 148.
Ester 272.
Essiggärung 320.
Essigsäure 279.

F.

Fahlerz 212.
Fäulnis 320.
Fayence 155.
Feldspat 159.
Felsarten 232.
Fernambukholz 306.
Fette 282.
Fettsäuren 278.
Feuerstein 105.
Fleisch 312.
Fluor 59.
Fluorescenz 255.
Fluorwasserstoffsäure 60.
Flussspat 131.
Formaldehyd 276.
Formeln, chemische 43.
—, empirische und rationelle 45.
Fruchtessenzen 280.
Fruchtzucker 287.

G.

Gärung 314.
Alkohol- 315.
Essig- 320.
Fäulnis- 320.
Galaktose 287.
Gallussäure 303.
Gallium 194.
Galmei 189.
Garnierit 158.
Gaskohle 88.
Gebiet der Chemie 1.
Gelbholz 307.
Gemenge 3.
Gerbsäure 304.
Germanium 211.
Gesetz der Beständigkeit der Kraft 40.
Gesetzmässigkeiten b. chem. Vorgängen 32.
Gestalt 232.
Gesteine 232.
Gips 131.
Glanz 253.
Glanzkobalt 177.
Glas 140.
Glaskopf, brauner 163.
—, roter 163.
Glaubersalz 114.
Gleichungen, chem. 43.
Glimmer 157.
Glimmerschiefer 157.
Glockenmetall 218.
Glycerin 271.
Glykol 271.
Glykosen 287.
Glykoside 293.
Gold 227.
Goldlegierungen 229.
Goldverbindungen 228.
Granat 161.
Graphit 84.
Graubraunstein 181.
Grauspiessglanzerz 197
Greenokit 193.
Grossular 161.
Grubengas 89.
Grünbleierz 207.
Gummiarten 292.
Gusseisen 166.

H.

Halogenderivate 299.
Halogene 50.
Harmotom 161.
Härte 256.
Hausmannit 181.
Heizanlagen 100.
Heizgas 96.
Heizstoffe 100.
Heizung 100.
Hippursäure 303.
Hirschhornsalz 109.
Höllenstein 226.
Holzkohle 87.
Homologe Reihen 263.
Hornblende 158.
Hornstein 105.
Hornstoff 313.
Hyacinth 211.
Hydrazine 306.

J.

Jaspis 105.
Indigo 307.
Indigogruppe 309.
Jod 59.
Jodäthyl 267.
Jodoform 267.
Jodwasserstoff 59.
Iridium 232.
Isomerie 261, 297.

K.

Käsestoff 311.
Kadmium 193.
Kadmiumverbindungen 193.
Kalium 49, 120.
Kaliumglimmer 157.
Kaliumchromat 187.
Kaliummanganat 183.
Kaliumpermanganat 183.
Kaliumverbindungen 120.
Kalk, gebrannter 135.
Kalkbrei 135.
Kalkmilch 135.
Kalköfen 135.
Kalksinter 133.
Kalkspat 132.
Kalktuff 133.
Kalkwasser 135.
Kammkies 164.
Kaneelstein 161.
Kanonenmetall 218.
Kaolin 153.
Karbonsäuren 277.
Karbolsäure 300.
Karnallit 146.
Kaseine 310.
Katzengold 157.
Katzensilber 157.
Ketone 277.
Kiesel 104.
Kieselerde 106.
Kieselsäure 106.
Kieselschiefer 106.
Kieselsinter 106.
Knallgas 14.
Knallsilber 226.
Kobalt 179.
Kobaltglanz 177.
Kobaltverbindungen 180.
Kochsalz 112.
Königswasser 55.
Kohle 85.
Kohlehydrate 280.
Kohlenoxyd 92.
Kohlensäuerlinge 92.
Kohlensäure 90.
Kohlensäureanhydrid 90.
Kohlenstoff 84.
Kohlenstoffgruppe 84.
Kohlensulfid 93.
Kohlenwasserstoffe 89, 263, 295.
Koks 88.
Kollodiumwolle 293.
Korund 148.
Kraft 1.
Kreide 133.
Kresol 301.
Kryolith 149.
Krystallaggregate 250.
Krystallsysteme 235.
Kupfer 211.
Kupferacetat 280.
Kupferglanz 212.
Kupferkies 212.
Kupferlasur 213.
Kupferlegierungen 218.
Kupfernickel 178.
Kupferverbindungen 216.
Kurkuma 307.

L.

Labrador 160.
Lakmus 307.
Lampen, Davys 99.
Lanthan 156.
Lasurstein 160.
Lehm 154.
Leichtmetalle 6, 112.
Leim 313.
Leimsubstanzen 313.
Leuchtgas 93.
Leuchtstoffe 102.
Lithium 128.
Lösung 9.
Luft, atmosphär. 25.
Luftmörtel 136.

M.

Magnesit 146.
Magnesium 146.
Magnesiumglimmer 158.
Magnesiumgruppe 131.
Magnesiumverbindungen 147.
Magneteisenerz 164.
Magnetkies 165.
Malachit 213.
Maltose 289.
Mangan 181.
Manganit 181.
Manganspat 184.
Manganverbindungen 182.
Mannose 287.
Markasit 164.
Marmor 133.
Massanalyse 128.
Materie 1.
Meerschaum 156.
Melanit 161.
Mennige 209.
Merktinte 228.
Messing 218.
Metalle 6, 110.
Methan 89, 264.
Methylalkohol 269.
Methylamin 275.
Methylchlorid 267.
Milch 312.
Milchquarz 105.
Milchsäure 284.
Milchzucker 289.
Mirbanöl 300.
Mischung 3.
Molekül 37.
Molekulargewicht 38.
Molybdän 189.
Mondstein 159.

Mörtel 136.
Muriacit 132.
Muscovit 157.

N.

Naphtalin 296.
Natrium 47, 112.
Natriumlauge 49.
Natriumverbindungen 48, 112.
Natronlauge 49.
Natronwasserglas 120.
Natrolith 161.
Neodym 156.
Naturerscheinungen 1.
Neusilber 219.
Nichtmetalle 6, 13.
Nickel 177.
Nickelarsenglanz 178.
Nickellegierungen 179.
Nickelverbindungen 179.
Niob 202.
Nitrobenzol 300.
Nitroderivate 300.
Nitrofarbstoffe 307.
Nitroglycerin 274.
Nitrosylschwefelsäure 75.

O.

Ocker 164.
Ölbildendes Gas 89.
Ölsäure 281.
Oligoklas 160.
Olivin 161.
Onyx 105.
Opal 105.
Operment 194.
Organische Verbindungen 260.
Orthoklas 159.
Osmium 231.
Oxalsäure 284.
Oxyde 20.
Oxydation 20.
Oxydationsstufen 20.
Oxygen 15.
Ozon 18.

P.

Palmitinsäure 281.
Palladium 231.
Paraffin 266.
Pergamentpapier 293.
Petroleum 265.
Pflanzenschleime 292.
Pflanzenzellstoff 292.
Phenole 300.
Phenylhyerazin 306.
Phosphor 78.
Phosphoreszenz 255.
Phosphorit 132.
Phosphorige Säure 83.
Phosphorsalz 127.
Phosphorsäure 82.
Phosphorwasserstoff 82.
Phtaleine 304.
Phtalsäure 304.
Pikratpulver 301.
Pikrinsäure 301.
Platin 229.
Platinschwamm 230.
Platinverbindungen 231.
Polierschiefer 105.
Polymerie 262.
Populin 294.
Porzellan 153.
Porzellanerde 153.
Porzellanit 160.
Porzellanthon 154.
Pottasche 124.
Prasem 105.
Praseodym 156.
Pseudomorphosen 251.
Pyrit 164.
Pyrolusit 181.
Pyrop 161.
Pyroschwefelsäure 77.

Q.

Quarz 104.
Quecksilber 219.
Quecksilberverbindungen 220.
Quecksilberlegierungen 223.

R.

Radikale 62.
Raseneisenerz 163.
Rauchtopas 105.
Realgar 194.
Reduktion 21.
Rhodium 231.
Rötel 162.
Roheisen 166.
Rohrzucker 288.
Rosesche Metalle 211.
Rosenquarz 105.
Roteisenerz 163.
Rotgültigerz 223.
Rotholz 306.
Rotkupfererz 212.
Rotnickelkies 178.
Rubin 148.
Rubidium 128.
Russ 88.
Ruthenium 231.

S.

Sättigungsanalysen 128.
Säureanhydride 65.
Säuren 64.
Salizin 294.
Salizylsäure 303.
Salmiakgeist 28.
Salpeter 122.
Salpetersäure 28.
Salpetersalzsäure 55.
Salpetrige Säure 31.
Salzbildner 50.
Salze 64.
Salzsäure 54.
Salzsolen 113.
Samarium 156.
Sanidin 159.
Saphir 148.
Sauerstoff 15.
Sauerstoffgruppe 69.
Scandium 156.
Schiessbaumwolle 293.
Schiesspulver 123.
Schmiedeisen 173.
Schörl 162.
Schwefel 69.
Schwefelammonium 126.
Schwefelblumen 69.
Schwefelkies 164.
Schwefelkohlenstoff 93
Schwefelleber 121.
Schwefelsäure 75.
Schwefelwasserstoff 72
Schweflige Säure 73.
Schwefligsäureanhydrid 73.
Schwermetalle 6, 162.
Schwerspat 144.
Seifen 283.

Serpentin 157.
Silber 223.
Silberblende 223.
Silberglanz 223.
Silberlegierungen 227.
Silberverbindungen 225.
Silicium 104.
Silikate 106.
Smalte 181.
Smaragd 162.
Smirgel 148.
Soda 116.
Sole 113.
Spaltbarkeit 252.
Spateisenstein 165.
Speckstein 156.
Spektralanalyse 130.
Speerkies 164.
Speiskobalt 177.
Spiegelmetall 218.
Spinell 148.
Sprödglaserz 223.
Sprudelstein 134.
Stabeisen 173.
Stärke 290.
Stahl 173.
Stalagmiten 133.
Stalaktiten 133.
Stanniol 203.
Stearinsäure 281.
Steingut 155.
Steinkohle 86.
Steinsalz 112.
Steinzeug 155.
Stickstoff 24.
Stickstoffgruppe 78.
Stickstoffoxyd 31.
Stickstoffoxydul 31.
Stickstoffperoxyd 30.
Stilbit 161.
Strahlkies 164.
Strahlstein 158.
Strontianit 143.
Strontium 142.
Strontiumverbindungen 143.
Sublimation 11.
Sulfide 71.
Sumpfgas 89.
Sylvin 121.
Symbole, chemische 44.

T.

Tamin 304.
Tantal 202.
Talk 156.
Teilung 4.
Teer 299.
Teeröl 296.
Terbium 156.
Tesseralkies 164.
Tetraäthylamin 275.
Thallium 194.
Theorie der Atome u. Moleküle 35.
Thioschwefelsäure 78.
Tierkohle 87.
Thon 153.
Thonwaren 153.
Thorium 211.
Tinte, sympatetische 180.
—, chemische 227.
Titan 206.
Töpferthon 154.
Töpferwaren 155.
Toluol 296.
Torf 87.
Tombak 218.
Topas 162.
Traubenzucker 287.
Tremolit 158.
Tropfsteine 133.
Turmalin 162.

U.

Übermangansäure 183.
Ultramarin 152.
Umbra 164.
Unterchlorige Säure 55.
Unterphosphorige Säure 83.
Unterschweflige Säure 78.
Überchlorsäure 56.
Uran 189.

V.

Valenz d. Elemente 60.
Valeriansäure 281.
Vanadin 202.
Verbindungen 3.
Verbindungen, gesättigte u. ungesättigte 62.
Verbindungsgewichte 34.
Verbrennung 20, 97.
Verkohlung 87.
Verzerrung 250.
Volumgewicht 12, 256.

W.

Wasser 21.
Wasserstoff 13.
Wasserstoffperoxyd 23
Wassermörtel 136.
Weichmanganerz 181.
Wein 316.
Weinsäure 284.
Weissnickelkies 158.
Weissbleierz 206.
Werkblei 207.
Wert, chemischer, der Elemente 60.
Wismut 200.
Wismutverbindungen 201.
Witherit 144.
Wolfram 189.
Wood'sche Metall 211.

Y.

Ytterbium 156.
Yttrium 156.

Z.

Zelluloid 293.
Zeolithe 160.
Zersetzung 4.
Zimmtaldehyd 302.
Zimmtalkohol 302.
Zimmtsäure 304.
Zink 189.
Zinkblende 189.
Zinklegierungen 218.
Zinkspat 189.
Zinkverbindungen 191.
Zinn 202.
Zinnerz 202.
Zinnlegierungen 218.
Zinnober 219.
Zinnverbindungen 204.
Zirkon 211.
Zuckerarten 287.
Zwillingskrystalle 249.
Zyklische Verbindungen 294.

Im Verlage der J. Lindauerschen Buchhandlung (Schöpping) in München sind ferner erschienen:

Brenner, Prof. Dr., Mittelhochdeutsche Grammatik und Verslehre. 1894. 3. Aufl. 30 S. Mk. —.60.

—, **Grundzüge d. geschichtl. Grammatik** der deutschen Sprache zugleich Erläuterungen zur mittelhochdeutschen Grammatik und Verslehre mit einem Anhange: Sprachproben. 1896. 113 S. Mk. 2.40.

Euripides ausgewählte Tragödien. Mit Anmerkungen versehen von Rektor Wolfg. Bauer.

Alkestis. 1888. 2. Aufl. Bearbeitet von Rektor Dr. N. Wecklein. 66 S. Mk. 1.—.

Herakliden. 1885. 2. Aufl. Bearbeitet von Rektor Dr. N. Wecklein. 60 S. Mk. 1.—.

Hippolytos. 1876. 76 S. Mk. 1.—.

Iphigenie. 1894. 3. Aufl. Bearbeitet von Rektor Dr. N. Wecklein. 100 S. Ausg. A (Kommentar unter dem Text). Mk. 1.—. Ausg. B (Text und Komm. in getrennten Heften). Mk. 1.—.

Medea. 1894. 3. Aufl. Bearbeitet von Rektor Dr. N. Wecklein. 85 S. Ausg. A und B. à Mk. 1.—.

Göringer, Dr. Adalbert, **Der goldene Schnitt** (göttliche Proportion) und seine Beziehung zum menschlichen Körper, zur Gestalt der Tiere, der Pflanzen und Krystalle, zur Kunst und Architektur, zum Kunstgewerbe, zur Harmonie der Töne und Farben, zum Versmaß und zur Sprachbildung mit Zugrundelegung des goldenen Zirkels dargestellt. 1893. gr. 8° 37 S. mit 2 Tafeln und vielen Illustrationen. Mk. 2.—.

Zwerger-Müller, Leitfaden zum Unterricht in der elementaren Mathematik, mit einer Sammlung von Aufgaben.

I. Abt.: „Arithmetik." 1894. 208 S. 11. Aufl. Mk. 2.40.
II. „ Ebene Geometrie. 1897. 158 S. 12. Aufl. Mk. 1.60.
III. „ „Trigonometrie." 1894. 65 S. 11. Aufl. Mk. —.80.
IV. „ „Räumliche Geometrie." 1894. 74 S. 11. Aufl. Mk. —.80.

Pözl, W., Kgl. Prof. a. d. Industrieschule zu München und **Effert,** E., Kgl. Prof. am Luitpoldgymnasium zu München, **Lehrbuch der allgemeinen Arithmetik und Algebra** (nebst Aufgabensammlung) für Gymnasien und Realschulen. 1896. 2/3. Aufl. 281 S. Mk. 3.20.

Sattler, M. B., Kgl. Professor am Ludwigsgymnasium, **Grundriß der deutschen Geschichte** nebst einer Specialgeschichte Bayerns mit genealogischen Tafeln, Landkarten, Charakterbildern und einer Bildertafel. (Laut höchster Ministerial-Entschließung f. d. Schulgebrauch genehmigt). 6. Aufl. 1896. XII und 445 S. Mk. 3.60.

Sophokles, Tragödien zum Schulgebrauch mit erklärenden Anmerkungen versehen von Rektor Dr. N. Wecklein.

1. Bändchen: **Antigone.** 105 S. Ausg. A und B. Mk. 1.20.
2. „ **Oedipus Tyrannos.** 98 S. Ausg. A und B. à Mk. 1.20.
3. „ **Elektra.** 3. Aufl. 1896. 100 S. Mk. 1.20.
4. „ **Aias.** 3. Aufl. 1894. 108 S. Ausg. A u. B. à Mk. 1.20.
5. „ **Oedipus in Kolonos.** 1893. 2. Aufl. 114 S. Ausg. A und B. à Mk. 1.20.
6. „ **Philoktetes.** 3. Aufl. 1896. 91 S. Mk. 1.20.
7. „ **Die Trachinierinnen.** 1884. 84 S. Mk. 1.20.

— „ — Bändchen 1—7 in 1 Band (mit allgemeiner Einleitung) Mk. 8.40.

Zwerger, Gymn.-Prof. Dr. Max, **Leitfaden zum Unterrichte in der Physik.** Nach der Schulordnung f. die humanist. Gymnasien Bayerns bearbeitet. Mit 112 i. d. Text gedruckten Figuren. 1898. VIII, 176 S. Mk. 2.20.

—. **Der Schwingungsmittelpunkt zusammengesetzter Pendel.** Historisch-kritische Untersuchung nach den Quellen bearbeitet. Mit 1 Figurentafel. 1889. 129 S. Mk. 4.—.

85

ALBERT BOSER
BUCHBINDEREI
MUENCHEN.

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Zängerle, Max,

Grundzüge der Chemie und Mineralogie für den Unterricht an Mittelschulen

München 1898

Chem. 339 ch

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11862088-6